



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MANYETİK NANO PARÇACIK KATKILI
KOMPOZİT MEMBRANLARIN ELDESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdullah Oğuz CAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Eylül-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ahdullah Oğuz CAN tarafından hazırlanan “Manyetik Nano Parçacık Katkılı Kompozit Membranların Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 23/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

İmza



Danışman

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF



Üye

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Abdullah Oğuz CAN

Tarih: 23/09/2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK NANO PARÇACIK KATKILI KOMPOZİT MEMBRANLARIN ELDESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdullah Oğuz CAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

2019, 60 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

Bu çalışmada $ZnFe_2O_4$ (ZnFO) nanopartiküller sentezlenerek FT-IR ve XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Polisülfon (PSf) membran, %0.5 ZnFO, %1.5 ZnFO, %2.5 ZnFO ve %3.5 ZnFO içeren membranlar faz dönüşüm metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların karakterizasyonu SEM-EDX, AFM, gözeneklilik ve temas açısı ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Hazırlanan membranların performansları saf su akışı ve kirlenmeye karşı direnç çalışmalarıyla incelenmiştir. ZnFO eklenmiş membranların yüksek hidrofilitliği ve gözenekliliği sayesinde saf su akışında iyileşmeler meydana gelmiştir. Deneysel sonuçlarına göre %2.5 ZnFO katkılı membranın saf su akışı performansı en yüksek bulunmuştur. Ayrıca BSA çözeltisi kullanılarak kirlenmeye karşı direnç çalışmaları yapılmıştır. Su akışı geri kazanım oranı en yüksek %2.5 ZnFO katkılı membranda elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kirlenmeye karşı direnç, kompozit membran, saf su akışı, $ZnFe_2O_4$

ABSTRACT

M.S. THESIS

**SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLE DOPED COMPOSITE
MEMBRANES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

Abdullah Oguz CAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY**

DEPARTMENT OF NANOSCIENCE AND NANOENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet Ozgur SAF

2019, 60 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Ahmet Ozgur SAF

Prof. Dr. Ilkay Hilal GUBBUK

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

In this study, $ZnFe_2O_4$ (ZnFO) nanoparticles were synthesized and then characterized by FT-IR and XRD. Membranes containing polysulfone (PSf) and 0.5% ZnFO, 1.5% ZnFO, 2.5% ZnFO and 3.5% ZnFO were prepared by phase conversion method. The characterization of the prepared membranes was determined by SEM-EDX, AFM, porosity and contact angle measurements. The performance of the prepared membranes was examined by pure water flux and contamination resistance studies. Due to the high hydrophilicity and porosity of the ZnFO-added membranes, improvements have been achieved in the pure water flux of the membrane. According to the results, pure water flux performance of the membrane with 2.5% ZnFO membrane was found to be the highest. In addition, fouling studies were carried out using BSA solution. Pure water flux recovery rate was the highest in 2.5% ZnFO doped membrane.

Keywords: Composite membrane, pure water flux, resistance to fouling, $ZnFe_2O_4$

ÖNSÖZ

Bu tez Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF yönetiminde gerçekleştirilmiş ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tezin planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda bilgi, destek ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca bana her türlü konuda yardımcı olan aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Abdullah Oğuz CAN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Membran Teknolojisi ve Tarihsel Gelişimi.....	1
1.2. Membranların Kullanım Alanları.....	3
1.3. Membran Teknolojilerinin Avantajları ve Dezavantajları	3
1.4. Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	3
1.5. Membran Prosesleri.....	5
1.6. Membranlarda Filtrasyon Sistemleri.....	6
1.6.1. Dead-end (kör-uç) filtrasyon sistemi	7
1.6.2. Cross-flow (çapraz akış) filtrasyon sistemi	7
1.6.3. Hybrid-flow (hibrit akış) filtrasyon sistemi.....	8
1.6.4. Submerged (batık) filtrasyon sistemi	9
1.7. Membranların Kirlenmesi.....	9
1.8. Kompozit Membranlar	10
1.9. Membranlarda Kullanılan Metal Oksit Nanoparçacıklar	12
1.10. Manyetik Nanoparçacık Katkılı Kompozit Membranlar	13
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	16
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.2. Kullanılan Kimyasallar	20
3.3. ZnFe ₂ O ₄ (ZnFO) Sentezi ve Karakterizasyonu	20
3.4. Kompozit Membranın Hazırlanması	21
3.5. Membranların Karakterizasyonu	23
3.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) enerji yayımlı x-Işını analizi (EDX)	
23	
3.5.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	23
3.5.3. Temas açısı ölçümü.....	23
3.5.4. Saf su akışı.....	23
3.5.5. Gözeneklilik.....	24
3.5.6. Kirlenme çalışmaları	25

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	26
4.1. Manyetik Nanotaneçiklerin Karakterizasyonu.....	26
4.1.1. FT-IR.....	26
4.1.2. XRD	27
4.2. Kompozit Membranların Karakterizasyonu.....	27
4.2.1. Temas açısı	27
4.2.2. Gözeneklilik.....	28
4.2.3. SEM-EDX	29
4.2.4. AFM	33
4.3. Kompozit Membranların Performansı	34
4.3.1. Saf su akışı.....	34
4.3.2. Kirlenmeye karşı direnç	35
5. SONUÇLAR	40
KAYNAKLAR	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Δt	: Ölçüm süresi
μm	: Mikrometre
A	: Aktif membran alanı
C_f	: Süzüntü fazının derişimi
C_p	: Besleme fazının derişimi
Da	: Dalton
d_w	: Suyun yoğunluğu
ε	: Toplam porozite
J	: Su akısı
J_p	: BSA geçişi sırasındaki akı
$J_{w,1}$: İlk saf su akısı
$J_{w,2}$: BSA çözelti geçirildikten sonra temizlenmiş membranın saf su akısı
l	: Membran kalınlığı
L	: Membran kalınlığı
M	: Suyun kütlesi
nm	: Nanometre
R	: Reddetme yüzdesi
ω_1	: Islak membran kütlesi
ω_2	: Kuru membran kütlesi

Kısaltmalar

BSA	: Sığır serum albümini
GO	: Grafen oksit
MF	: Mikro filtrasyon
NF	: Nano filtrasyon
UF	: Ultra filtrasyon
TO	: Ters osmoz
PES	: Polietersülfon
PSf	: Polisülfon
PVDF	: Poliviniliden florür
FRR	: Akı geri kazanım oranı
R_{ir}	: Tersinmez kirlenme oranı
R_r	: Tersinir kirlenme oranı
R_t	: Toplam kirlenme oranı
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji yayımlımlı X-Işını Analizi
XRD	: X-ışını difraktometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre

1. GİRİŞ

1.1. Membran Teknolojisi ve Tarihsel Gelişimi

Toplumların ihtiyaç duyduğu teknolojik gelişmeler, çeşitli sektörlerde gereksinimleri karşılamakta ve hızla gelişme göstermeye devam etmektedir. Bununla birlikte endüstriyel büyüme havaya, suya ve toprağa toksik kimyasalların salınımına neden olduğundan kirliliğe neden olmaktadır. Su kirliliği küresel bir çevre sorunudur ve su kütlelerinde toksik kirleticilerin yoğunluğu, Dünya Sağlık Kuruluşu (WHO) ve Çevre Koruma Kurumu (EPA) tarafından belirlenen sınırların çok üstündedir. Ağır metaller sulu ortamdaki başlıca kirleticilerdendir ve sürekli maruz kaldığında insanlar için yüksek riskli sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Tchounwou ve ark., 2012). Madencilik işlemleri, sanayi, tarımsal ve evsel amaçla metal içeren bileşiklerin kullanımı gibi faaliyetler su kirliliğinin ana kaynaklarıdır (Şekil 1.1) (Tangahu ve ark., 2011).

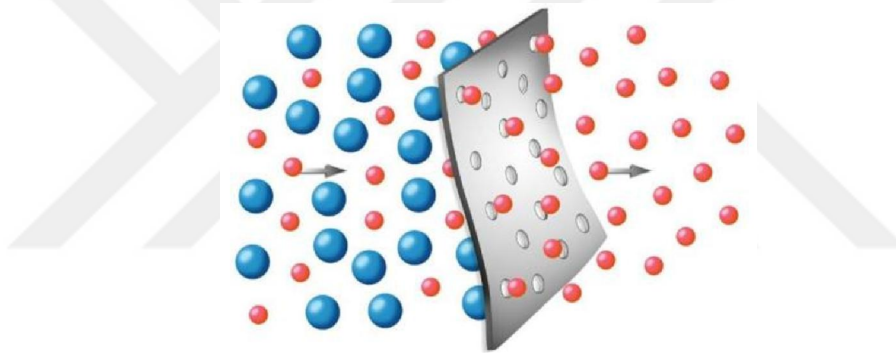


Şekil 1.1. Su kirliliğine neden olan kaynaklar (Journal of Environmental Management, 2018)

Verimli su arıtımı için birkaç farklı yaklaşım geliştirilse de işlevsel olan düşük maliyetli su arıtma yöntemleridir. Katı adsorban kullanılan adsorpsiyon tekniği kurulum maliyetinin uygun olması, yüksek verimlilikle kolay kullanımı, çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı su arıtımda beklentileri karşılamaktadır (Karri ve ark., 2017 a,b). Ayrıca, adsorpsiyon işleminde aktif karbon kullanımı da etkilidir, ancak yüksek işletme maliyeti ile birlikte karmaşık kurulum işlemi nedeniyle uygulamaları

sınırlıdır. Dolayısıyla bu dezavantajlar su arıtımı için yenilenebilir ve ekonomik olabilecek alternatif malzeme arayışına yönlendirmiştir (Lingamdinne ve ark., 2015).

Membran, itici bir kuvvet etkisi altında bazı moleküllerin geçirgenliğine izin veren ve sonunda bileşenlerin birbirinden ayrılmasını sağlayan seçici özelliğe sahip ince bir bariyerdir (Şekil 1.2). Membranın seçici geçirgen özelliği farklı bileşenlerin birbirlerinden ayrılmalarını sağlar. Genelde normal bir filtrenin membran tanımını kapsadığı düşünülebilir, ancak filtre membrandan ayırma kabiliyeti açısından farklılık gösterir. Normal bir filtre genellikle partikül süspansiyonları için kullanılır ve 1 ile 10 μm 'dan daha büyük parçacıkları ayırabilir. Membranlara uygulanan yürütücü kuvvetler; basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farklılığıdır. Belirtilen kuvvetlerden birindeki küçük bir fark bile moleküler difüzyon meydana getirir, böylece maddelerin bir taraftan diğerine taşınmasını sağlar. Uygulanan yürütücü kuvvet türüne bağlı olarak membran prosesler farklılık göstermektedir (Baker, 2004).



Şekil 1.2. Membrandan madde geçişi (Oak Ridge National Laboratory, 2015)

Membran gelişimine on sekizinci yüzyılda Abbé Nolet tarafından başlanılmasına rağmen, her gün daha da gelişen bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır (Baker, 2004). Membranlar sayesinde sudaki parçacıklar, çözülmüş mineraller, virüsler ve bakteriler membranın çeşidine ve etki eden basınca bağlı olarak etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir (Çulfaz, 2010). Geleneksel atık su arıtma teknikleri, ağır metallerin belirli bir seviyeye kadar ayrıştırılmasıyla sınırlıdır (Karri ve ark., 2018; Baláž, 2018).

İnorganik, organik ve metal polimerlerden yapılabilen membranlar gaz ayırımı, katı-sıvı ve sıvı-sıvı ayırımı için kullanılan malzemelerdir. Membranların seçici geçirgenliği sayesinde iki faz arasında bariyer etkisi göstererek partiküllerin, kolloidlerin, büyük moleküllerin, askıdaki katı maddelerin ve iyonların besleme akımından ayrılmasını sağlamaktadır. Böylelikle ayırma işlemi membranların gözenek boyutuna bağlı olarak gerçekleştirilmiş olur. Membran üzerindeki yürütücü kuvvetlerin etkisiyle besleme

akımındaki faz ikiye ayrılır. Membrandan geçen kısma süzüntü, membrandan geçemeyen kısma ise konsantre denir. 1960 ve 1970’li yıllarda düşük maliyetli membran modüllerinin oluşturulmaya başlanması ile membranlar endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Singh, 2006).

1.2. Membranların Kullanım Alanları

Son yıllarda membran teknolojisindeki ilerleme nedeniyle, membranlar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Gıda, petrokimya, maden, kimya, otomotiv, kâğıt, elektronik, biyoteknoloji en çok kullanımın görüldüğü endüstrilerin başında gelmektedir.

Membranlar genel olarak;

- Sıvılardan ve gazlardan partiküllerin filtrasyonu
- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
- İyonik türlerin ayırımı
- Sulardan ve diğer sıvılardan askıda katı veya çözülmüş maddelerin ayırımı
- Konsantre çözelti elde etmek

gibi amaçlar için kullanılır (Chen ve ark., 2018)

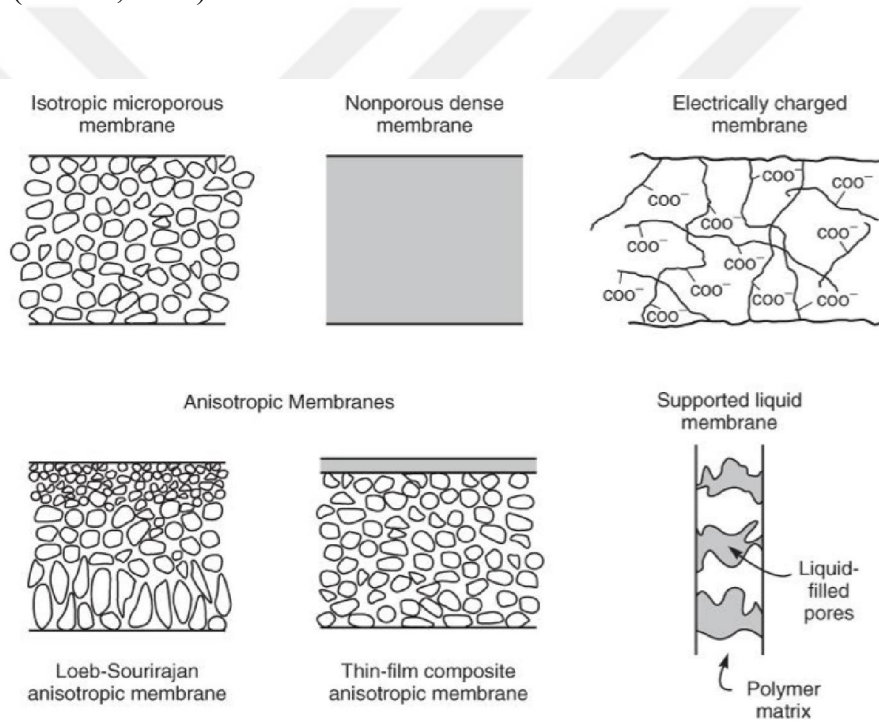
1.3. Membran Teknolojilerinin Avantajları ve Dezavantajları

Diğer arıtma teknolojileri ile karşılaştırıldığında membran teknolojilerinin bir takım avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Mulder, 1996). Modüler olarak tasarlanabilmesi, yüksek konsantrasyonlu atık su arıtımında kullanılabilmesi, taşınabilir olması, üretim maliyetinin az olması ve her geçen gün daha da aza indirgenmesi, daha küçük alan ve hacim kaplaması, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemesi, az enerji kullanması, belirli bir boyut sınırlandırması olmaması en önemli avantajları olarak sıralanabilir. Dezavantajları ise membran ömrünün kısa olması ve membran kirlenmesidir (Bayar, 2010).

1.4. Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Membranlar Şekil 1.3’de gösterildiği gibi yapılarına göre çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar; simetrik, asimetrik ve kompozit membrandır. Simetrik membranlar; boşluklu ve

boşluksuz yapıda olan, membran kalınlıkları 10-200 μm arasında değişen, tek bir malzemeden üretilen homojen membranlardır. Asimetrik membranlar, alt ve üst tabakaları aynı malzemeden yapılmış anizotropik membranlardır; kalınlıkları 10-200 μm arasında değişen homojen veya heterojen yapıya sahiptirler. Kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına ince bir tabakanın yerleştirilmesi ile elde edilir. Bu ince tabakanın kalınlığı toplam membran kalınlığının % 1'i kadardır. İnce film kompozit membranlar; ince selüloz asetat, poliamit veya kararlılığı sağlayan başka aktif (genellikle 0,15 - 0,25 μm kalınlıkta) kompozit geçirgen tabakadan yapılmaktadır (Demiral, 2008; Kaleli, 2006). Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları simetrik veya asimetrik, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ise asimetrik veya kompozit yapıdadır (Mulder, 1996).



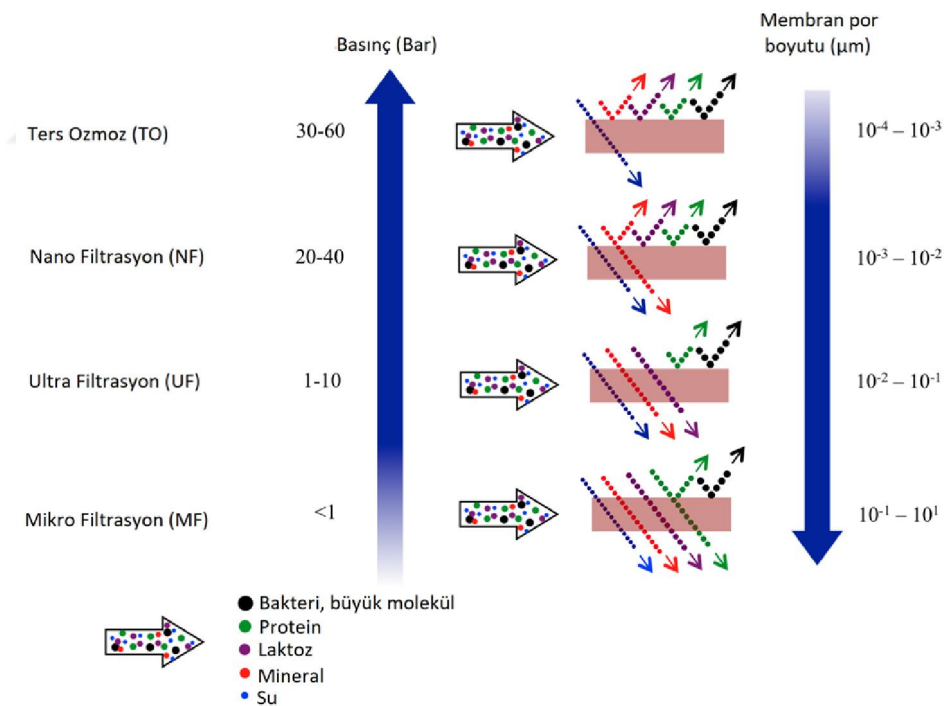
Şekil 1.3. Membranların yapılarına göre sınıflandırılması (Mulder, 1996)

İnce film kompozit membranlarda kullanılan polisülfon (PSf) ve polietersülfon (PES) maddeleri membranlara gözenekli yapı ve mekanik stabilite özellikleri kazandırır (Nath, 2008). Polimer matrisine ilave edilen nano boyutlu organik ve inorganik malzemelerin özelliklerinden faydalanılarak yeni özellikte nano kompozit membranlar elde edilerek başta su arıtma faaliyetleri olmak üzere küresel anlamda çeşitli faaliyetler bulunmaktadır (Lai ve ark., 2014).

Membran ayırma işlemlerinde çok çeşitli polimerik malzemeler kullanılmaktadır (PSf, PES ve PA gibi). Ancak bunların çoğunun sahip olduğu özellikler polimerik membranların doğrudan kullanımı için uygun değildir. Farklı türde nanoparçacıklar ekleyerek membranların sahip oldukları seçicilik, mekanik, kimyasal, termal stabilite ve düşük kirlenme gibi özellikleri kontrol edilebilir. Titanyum, gümüş, silika, alüminyum, karbon nanotüp ve grafen gibi nanoparçacıklar membranlarla ilgili çalışmaların çoğunda kullanılan başlıca malzemelerdir. Genellikle titanyum ve gümüş nanoparçacıklar, polimerik membranların biyolojik kirlenmesini azaltmak, virüs uzaklaştırmasını sağlamak, hidrofiliği ve seçiciliği arttırmak için kullanılır (Zodrow, ve ark. 2009).

1.5. Membran Prosesleri

Membranlar gözenek büyüklüklerine göre mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olmak üzere genel olarak 4 kategoriye ayrılmaktadır (Şekil 1.4).

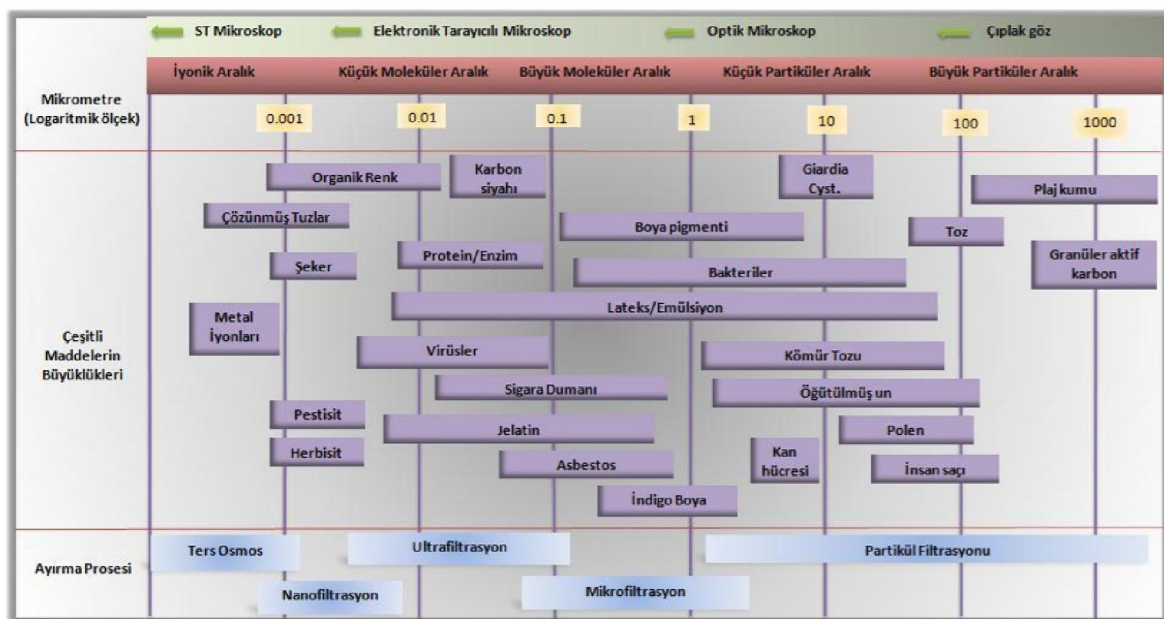


Şekil 1.4. Gözenek boyutuna göre membran çeşitleri (Alfin, 2016)

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon prosesleri sırasıyla katı/kolloidal parçacıklar ve büyük moleküler (genellikle organik maddeler) için kullanılmakta iken, nanofiltrasyon ve ters osmoz prosesleri esasen çözülmüş inorganikler için

kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon proseslerde çok değerlikli çözülmüş inorganiklerin tek değerlikli iyonlardan seçici ayrımı esas işlevselliğini oluşturmaktadır. Ters osmoz proseste ise tek değerlikli çözülmüş inorganiklerin ve çok düşük moleküler kütleli organik maddelerin arıtılmış su ortamından ayrımı ve giderimi sağlanmaktadır (Mulder, 1996; Aydın, 2006).

Membran proseslerin her biri, belirli bir ayırma performansı göstermektedir. Söz konusu prosesler, gözenek boyutları ve parçacıkların madde çaplarına göre ayırma spektrumlarına sahiptir. Membran proseslere ait spektrumlar Şekil 1.5'te verilmiştir.



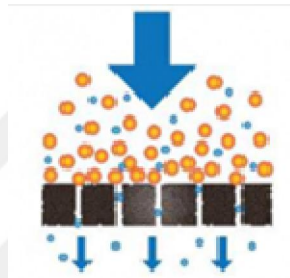
Şekil 1.5. Membran proseslere ait ayırma spektrumu (Türken, 2013)

1.6. Membranlarda Filtrasyon Sistemleri

Birçok atık su arıtma uygulamasında tercih edilen membran filtrasyon teknolojisi; temiz suya olan küresel talebin artması ve çevresel düzenlemelerin yaygınlaşması sonucunda önem kazanmıştır. Kompaktlık, imalat kolaylığı, kullanım basitliği ve modül tasarımı gibi avantajları sayesinde önemini korumaktadır (Nath, 2008). Filtrasyon işleminin yapılması için çeşitli membran sistemleri kullanılmaktadır. Bunlar; dikey akış membran sistemi (Dead-End Cell Filtration), çapraz akış membran sistemi (Cross-Flow Filtration), hibrit akış filtrasyon sistemi (Hybrid-Flow Filtration) ve daldırılmış filtrasyon (Submerged Filtration) sistemidir.

1.6.1. Dead-end (kör-uç) filtrasyon sistemi

En temel filtreleme yöntemidir. Dead-end filtrasyonda su akışı membran yüzeyine diktir ve yürütücü etki basınçtır. Dead-end filtrasyonda tutulan parçacıklar membran yüzeyinde veya membran içinde birikir (Şekil 1.6). Besleme akışı filtrasyon boyunca zorlanır ve filtrelenen madde membran yüzeyinde birikir. Filtrelenen maddenin membran gözeneklerini tıkamasıyla filtreleme kapasitesi azalır. Biriken maddeyi uzaklaştırmak için membranı temizlemek gerekmektedir. Dead-end filtrasyon bileşiklerin konsantre edilmesi için çok faydalı bir tekniktir (Munir, 2006).



Şekil 1.6. Dead-end filtrasyon işleminin şematik gösterimi

Bu sistemin başlıca özellikleri; yüksek kirlenme potansiyeli, düşük akı eldesi ve membran temizliğinin zor olması şeklinde sıralanabilir. Laboratuvarında kullanılan Sterlitech marka dead-end filtrasyon sistemi Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

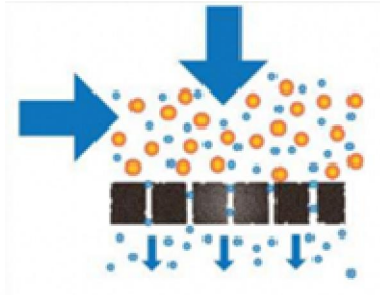


Şekil 1.7. Sterlitech marka dead-end filtrasyon sistemi

1.6.2. Cross-flow (çapraz akış) filtrasyon sistemi

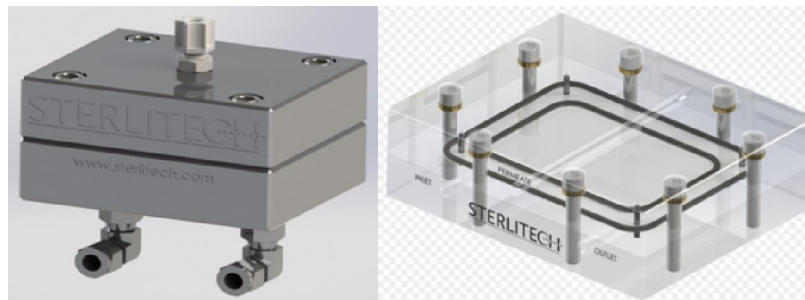
Cross-flow filtrasyon sistemi membran yüzeyi boyunca sabit bir türbülanslı akış sağlar ve bu sabit akış membran yüzeyinde madde birikmesini önler. Bu işlemde

genellikle iç duvarı membran tabakasına sahip borular bulunur. Membran borusundan beslenen akış, filtrasyon işlemi için yürütücü kuvvet olarak yüksek bir basınca ve türbülanslı koşullar oluşturmak için yüksek bir akış hızına sahiptir. Proses "çapraz akış" olarak adlandırılır, çünkü besleme akışının yönüyle filtrasyon akış yönü 90 derecelik bir açıya sahiptir (Şekil 1.8). Cross-flow membran sistemi sıvıların filtrelemenin mükemmel bir yoludur (Munir, 2006).



Şekil 1.8. Cross-flow filtrasyon işleminin şematik gösterimi

Bu sistemin başlıca özellikleri düşük kirlenme potansiyeli, yüksek akı ve membranın daha az sıklıkla temizlenme ihtiyacı şeklindedir. Laboratuvarlarda kullanılan Sterlitech marka Cross-flow filtrasyon sistemi Şekil 1.9'da gösterilmiştir.

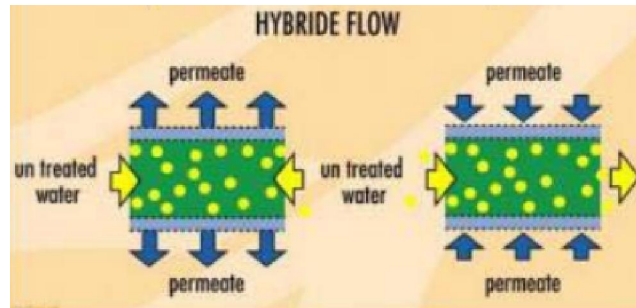


Şekil 1.9. Sterlitech marka cross-flow filtrasyon sistemi

1.6.3. Hybrid-flow (hibrit akış) filtrasyon sistemi

Hybrid-Flow filtrasyon sistemi, dead-end ve cross-flow sistemlerinin çalışma prensiplerinin birleşiminden oluşur (Şekil 1.10). Cross-flow filtrasyon sisteminde olduğu gibi, boru şekilli membranlar iç duvarda filtrasyon tabakası ile birlikte kullanılır. Filtreleme işleminin iki aşaması vardır: Üretim aşaması ve yıkama aşaması. Üretim aşamasında, tüpler bir tarafta kapatılır ve dead-end filtrasyon yapılır. Yıkama işlemi

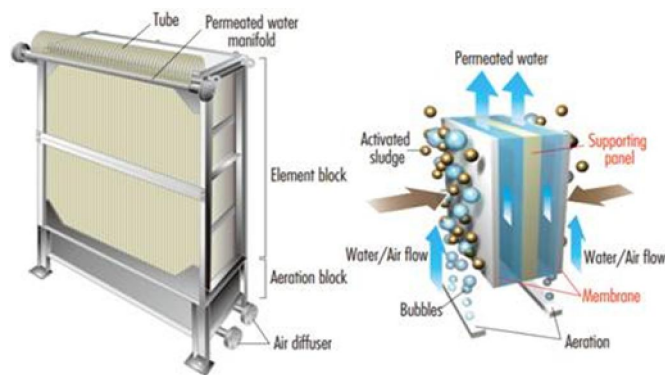
sırasında, tüp her iki taraftan da açıktır ve membran yüzeyini cross-flow filtrasyonunda olduğu gibi temizlemek için membranlardan geçmeyen maddeler uzaklaştırılır. Bu filtreleme tekniği özellikle düşük konsantrasyonlarda askıda katı madde içeren suyun arıtılması için uygundur (Munir, 2006).



Şekil 1.10. Hybrid-flow filtrasyon işleminin şematik gösterimi

1.6.4. Submerged (batık) filtrasyon sistemi

Submerged filtrasyon sisteminde membranlar filtrelenmesi gereken sıvıya daldırılır. Submerged filtrasyonda filtre tabakası borunun veya plakanın dış tarafındadır, filtrasyon işlemi ise dışarıdan membranın içine doğrudur (Şekil 1.11). Membran yüzeyi boyunca dik kuvvetler, yüzey boyunca hava kabarcıkları akışıyla oluşturulur. Bazı durumlarda hava akımı hava köprüsü prensibi tarafından oluşturulan sıvı akışına neden olur. Yürütücü kuvvet, membranın iç tarafına uygulanan bir vakumdur (Munir, 2006).



Şekil 1.11. Submerged filtrasyon işleminin şematik gösterimi

1.7. Membranların Kirlenmesi

Membran filtrasyonunun durmasına ve ömrünün kışalmasına neden olan membran kirlenmesi, membranların performansının düşmesine neden olan önemli bir

sorundur. Membran kirlenmesini en aza indirmek veya tamamen ortadan kaldırmak için uygun membranın seçilmesi, çalışma koşullarının optimizasyonu, mekanik ve kimyasal temizleme gibi teknikler uygulanabilir. Fakat bu uygulamalar genellikle membranların toplam işletme maliyetini arttırırken membran ömrünü kısaltmaktadır (Drews, 2010; Rana ve ark., 2010).

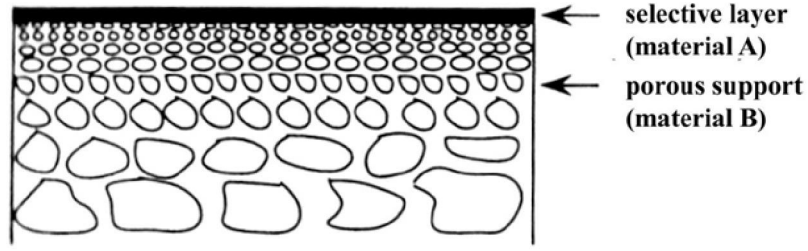
Membran kirlenmesi, besleme suyunda bulunan ve membran yüzeyinde biriken hidrofobik parçacıklar ve kolloidal malzemelerden kaynaklanmaktadır. Membran kirliliğinin azaltılması veya önlenmesi membranın sahip olduğu özelliklerde yapılan değişikliklerle mümkün olmaktadır (Le-Clech ve ark., 2006; Kim ve ark., 2004).

Membranlara nanoparçacıklar eklenerek hidrofilitik ve kirlenme önleyici özellikleri geliştirilmektedir. Böylece nanoparçacık katkılı kompozit membranlar elde edilebilir. Son yıllarda membran yapısına hidrofilitik nanoparçacıkların eklenmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ag, TiO₂, Al₂O₃, ZnO ve Fe₃O₄ gibi membran yapısına hidrofilitik katkı maddesi olarak dahil edilebilecek geniş bir nanoparçacık yelpazesi bulunmaktadır (Yin ve ark., 2015; Daraei ve ark., 2013).

Nanoteknolojideki son gelişmeler membran teknolojisini geliştirmek için yeni fırsatlar sunmaktadır. Özellikle membran kirlenmesi için birçok araştırmacı tarafından nanoparçacıkların kullanımının yararlı etkileri olduğu bildirilmiştir. Nanoparçacıklar eklenerek yapılan membran üretimi membranların kirlenmesi üzerinde yüksek kontrol sağlar, ayrıca istenen yapı ve fonksiyonlara sahip membranların üretilmesine fırsat sunar (Li ve ark., 2009 a,b).

1.8. Kompozit Membranlar

Kompozit membranlar ince bir seçici katman ve polimerik gözenekli destek malzemesinden (polyester kumaş, holytex gibi) oluşur. Genellikle tuz giderimi için kullanılan ince film kompozit membranlar, Şekil 1.12’de gösterildiği gibi gözenekli desteğin (Materyal B) yüzeyinin sentezlenmiş malzemelerle (materyal A) döndürülerek kaplanmasıyla elde edilir (Pinnau, 2000).



Şekil 1.12. TFC membranın yapısı (Pinnau, 2000)

Polimerik destek tabakası (Materyal B), genellikle polisülfon (PSf) ve polietersülfon (PES) gibi yarı-hidrofobik polimerden meydana gelir. Bu polimerik malzemeler ucuzdur, iyi mekanik özelliğe sahiptir ve en önemlisi basit bir faz inversiyon tekniği ile istenilen şekilde membran oluşturma yeteneğine sahiptir (Li ve ark., 2017).

İnce film kompozit membranlar (TFC), mikro gözenekli destek üzerindeki ultra-ince seçici bir tabakadan oluşur (Ghosh ve ark., 2008). TFC membranları, gözenekli destek ve ince tabakadaki modifikasyonları gerçekleştirmek için elverişlidir. Üstteki ince tabakanın çözünen reddedilmesine ve su geçirgenliğine katkıda bulunduğu bilinmektedir ancak mikro gözenekli destek de suyun akısını etkilemektedir (Gohil ve ark., 2017). TFC membranların, geleneksel asimetric membranlarla kıyaslandığında daha yüksek geçirgenliğe ve daha iyi tuz reddine sahip olmasına rağmen ince seçici tabakanın ayırma özelliklerinde daha fazla iyileştirme denemeleri yıllar boyunca sürmüştür (Lau ve ark., 2012).

TFC membranların hazırlama işlemi sırasında farklı katkı maddelerinin dahil edilmesinin yüzey yükü, pürüzlülük, hidrofiliklik, kirlenme dayanımı, ve kimyasal stabilite gibi bazı önemli membran özelliklerini ayarlamak için etkili bir yol olduğu araştırmalarda bildirilmiştir (Tarboush ve ark., 2008; Chan ve ark., 2016; Khayet ve ark., 2003).

Seçici TFC membran tabakası çözelti dökümü (solution casting), in-situ graft polimerizasyonu ve interfacial polimerizasyonu gibi çeşitli tekniklerle imal edilebilir. İnce film formasyon oluşumuna elverişli birçok yol olsa da arayüzey polimerizasyonu, seçici tabakayı oluşturmak için en yaygın uygulanan tekniktir. Araştırma ve geliştirme çalışmalarının çoğu polimerizasyon reaksiyonunun optimizasyonuna, reaksiyon ve faz

değişimi süresine, işlem öncesi parametrelere ve katkı maddelerinin türüne yönelmiştir (Khorshidi ve ark., 2016).

TFC membranların en büyük dezavantajı klor aşınmalarına karşı düşük dirençte olmasıdır. Sistemik çalışmalar klorun membranın kimyasal yapısını değiştirdiğini, dolayısıyla performansı etkilediğini ve ömrünü kısalttığını kanıtlamıştır. Son yapılan araştırmalar çoğunlukla klor bozulmasının üstesinden gelmeye yönelik olmuştur (Lau ve ark., 2012).

1.9. Membranlarda Kullanılan Metal Oksit Nanoparçacıklar

Katı bir parçacığın boyutu, bir metrenin milyarda biri oranında azaldıkça parçacığı oluşturan atomların sayısı azalır. Bu durumda maddenin temel fiziksel özellikleri büyük ölçüde değişir. Daha büyük boyuttaki hallerinden tamamen farklı elektromanyetik veya fizikokimyasal özellikler gösterirler. Nanoparçacıkların tanımı ilgili materyallere, kullanım ve uygulama alanlarına bağlı olarak değişir (Naito ve ark., 2018). Günümüzde nanoteknoloji bilimi, büyük bir yol kat ederek geçmişte uygulanamayan pek çok uygulamayı işlevsel hale getirmiştir. Yeni malzemelerin tasarımında ve sentezlemesinde nanoparçacık kullanımı son yıllarda yoğun bir araştırma alanı olmuştur. Bu tür malzemeler işlenmemiş organik polimerlere kıyasla mekanik, termal ve manyetik özelliklerde dikkat çekici değişiklikler yaptıkları için bilim ve teknolojinin birçok alanında büyük ilgi görmüştür (Saleh ve ark., 2019).

Membranların hidrofiliğini artırmak ve yüzey pürüzlülüğünü azaltmak için metal oksit (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi) nanoparçacıklar polimerik membranın matrisine eklenebilir. Kompozit membran matrisindeki nanoparçacıkların varlığı sadece hidrophilik özelliğini değil, membranın genel yapısını ve diğer özelliklerini de değiştirir (Ng ve ark., 2013; Homayoonfal ve ark., 2013).

Nanoparçacıklar polimerik membranların içine dâhil edilerek membranların geçirgenlik, seçicilik, dayanıklılık ve hidrophiliklik gibi performansını değiştirir. Örneğin silika nanoparçacıklar polisülfon membrana eklenmesiyle gelişmiş geçirgenlik özellikler göstermiş (Ahn ve ark., 2008), kitosan/çinko oksit nanoparçacıklar ise membrana daha iyi mekanik ve antibakteriyel özellikler kazandırmıştır (Li ve ark., 2010). Alüminyum oksit eklenen polietersülfon membranlar ile daha stabil akı, daha yüksek gözeneklilik ve geçirgenlik sağlanmıştır (Maximous ve ark., 2009). TiO_2

nanoparçacıklar kirlenme yeteneği, fotokatalitik özelliği, stabilitesi ve kolay bulunması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Yaygın olarak temin edilebilen ticari TiO₂ nanoparçacıkların membrana dahil edilmesiyle kirlenme karşı performansı artırılabilir (Song ve ark., 2012).

TiO₂ katkılı nanokompozit membranların üretimi için 2 ana yaklaşım vardır:

- (1) Nanoparçacıkları membran çözeltisine karıştırmak/harmanlamak
- (2) Nanoparçacıkları membran yüzeyine yerleştirmek/kaplamak

Kaplama yaklaşımına kıyasla harmanlamanın basitlik gibi bazı avantajları vardır; çünkü parçacıklar doğrudan membran döküm çözeltisine eklenmektedir. TiO₂ harmanlama/katkılama ile membran performansı araştıran pek çok çalışma yapılmıştır (Damodar ve ark., 2009; Ngang ve ark., 2012).

Nanoparçacıkları içeren yeni fonksiyonel materyallerin hazırlanmasında ilk işlem olan agregasyon/dağılım davranış kontrolü yüzey etkileşimleri nedeniyle çapı 100 nm'den az olan nanoparçacıklar için çok zordur. Yüzey etkileşimi, polimerik çözeltideki nanoparçacıklar belirtilen koşulları yerine getirdiğinde gerçekleşir. Araştırmacılar yüzey etkileşimi teorilerini açıklasalar da topaklanmayı artırmaya veya ilerletmeye neden olan faktörler hâlâ belirsizliğini korumaktadır. Bu durum membran üretimi sırasında nanoparçacıkların dağılmasında zorluğa neden olmaktadır. Bununla birlikte Yu ve ark. nanoparçacık konsantrasyonundaki artışın nanoparçacıkların topaklanmasında artışa yol açabileceğini bildirmiştir. Ayrıca iyonik kuvvetin ve çözeltinin pH'ının nanoparçacıklar arasında topaklaşmaya neden olacağı ileri sürülmüştür (Gilbert ve ark., 2009).

Membran malzemesi sıklıkla kirlenen modülatörlerden biri olarak kabul edilir ve kirlenmenin hidrofilik membranlardan ziyade hidrofobik membranlarda daha şiddetli olması beklenir. Bu nedenle membran kirlenmesini azaltmak için çeşitli stratejiler araştırılmıştır. Bu yöntemlerden biri membran yüzeyinin hidrofilik nanoparçacıklarla modifikasyonudur (Yu ve ark., 2005).

1.10. Manyetik Nanoparçacık Katkılı Kompozit Membranlar

Membran modifikasyonu, membranların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için etkili bir yoldur. Tasarlanmış nanoparçacıkların gözenekli membranlara eklenmesiyle nanokompozit membranlar geliştirilebilir (Li ve ark., 2009a; Taurozzi ve ark., 2008). Membranların performansının yükseltilmesi, kirlenme özelliklerinin geliştirilmesi ve

uzun ömürlü olmaları için nanoparçacık katkılı nanokompozit membranların elde edilmesi membran teknolojisinde en güncel yaklaşımdır (Türken, 2013). Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi membran sentezi için polimer destek maddesine parçacık boyutları 4 ila 100 nm arasında değişen manyetik nanoparçacıkların eklenmesiyle başarılı sonuçlar elde edilmiştir. (Su ve ark., 2009). Polimer yapısına katkılanan nanoparçacıklar, membranlara hidrofilik özellikler sunar. Ayrıca nanoparçacıklar, membran oluşum sürecinin hızını değiştirerek membran gözenekliliğinin artmasına ya da azalmasına neden olduklarından membranların davranış ve filtrasyon özelliklerine etki ederler. Manyetik nanoparçacıkların kompozit membranların döküm çözeltisine eklenmesi parmak şeklindeki gözeneklerin uzunluğunu azaltır ve süngerimsi yapının kalınlığını artırır. Bu davranış anlık faz inversiyonu ve sonucunda gözenekli bir yapının oluşumuna neden olan NP’lerin iyileştirici rolü ile ilgilidir (Maximous ve ark., 2009; Yu ve ark., 2009). Benzer gözlem, diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Razmjou ve ark., 2011).

Çizelge 1.1. PES membranlarının modifikasyonu yöntemleri (Separation and Purification Technology, 2013)

Modification method	Details	Modifier	Modifier concentration (wt.%)	Foulant	Relative FR modified/unmodified
Grafting of hydrophilic monomers	UV-initiated graft polymerization	Hydrophilic monomers (AA, HEMA, mPPA, EDA)	1 and 6	Milk proteins	2.5 for HEMA monomer
Nanofiller embedding	Blending in casting solution	Mechanically and chemically modified TiO ₂	2	BSA protein	0.7
Nanofiller embedding	Blending in casting solution	Different type and size of TiO ₂	4	Whey solution	1.5 for Degussa P25
Nanofiller embedding	Blending in casting solution	PANI/PMA	2-7	BSA protein	1.2 for 3 wt.% of nanofiller
Nanofiller embedding	Blending in casting solution	Mesoporous silica NPs	1-4	BSA protein	1.7 for 2 wt.% of nanofiller
Nanofiller embedding	Blending in casting solution	Boehmite NPs	0.5-3	Whey solution	1.6 for 1 wt.% of nanofiller
Nanofiller embedding	Blending in casting solution	Nano-SiO ₂	0.5-4	Microbial, organic and inorganic contaminants	1.2 for 2 wt.% of nanofiller
Polymer blending	Blending in casting solution	SPAESSS	1-15	BSA protein	2.0 for 5 wt.% of copolymer

Nano metal oksitlerden demir oksitler membranlara manyetik karakteristiklerini sunar. Membran yapısına Fe₃O₄’ün ilavesiyle, manyetik alandan etkilenen membranlar elde edilmiştir. Demir oksit nanopartiküllerin adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin PES ile karıştırılmış olan Fe₃O₄, polianilin ile kaplanarak sudan etkili bakır uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Ayrıca demir oksitin katyon adsorpsiyonu başka çalışmalarla da kanıtlanmıştır (Himstedt ve ark., 2012; Daraei ve ark., 2012; Wang ve ark., 2011). Demir oksit katkılı membranlar, doğal organik madde ve arsenik gideriminde kullanılmıştır. Demir oksit polimer

nanokompozit membranlar, pervaporasyon ve membran ayırma çalışmalarında kullanıldığında üstün performans sergilemiştir (Sabbatini ve ark., 2010; Sairam ve ark., 2006; Gryta ve ark., 2007).

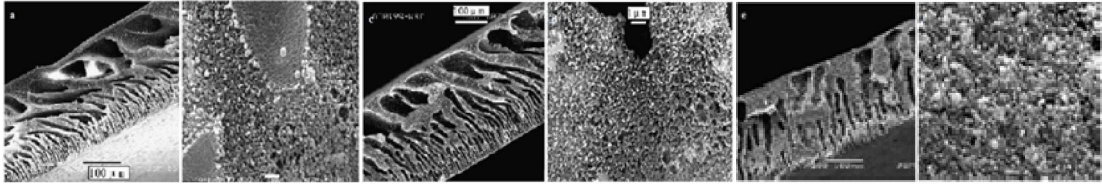
Nanoparçacıkların polimerik çözeltiye dahil edilmesi membran geçirgenliği ve hidrofilitliğinin yanı sıra mekanik mukavemetini de artırır (Vatanpour ve ark., 2011).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Alam ve ark. (2013), Fe_3O_4 nanoparçacıklar ve polietersülfon (PES) kullanarak membran hazırlamıştır. Tuz gideriminde ve saf su akısında katkısız membranlara kıyasla iyileşmeler tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda Fe_3O_4 nanoparçacık içeren membranlar elde edilmiştir. Kütlece %10 Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı membranın tuz giderimi bakımından, kütlece %15 Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı membranın saf su akısı açısından daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Kütlece %10 Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı membran %68 NaCl ve %82 $MgSO_4$ ayrıştırması yapmıştır. Ayrıca Fe_3O_4 nanoparçacık ilavesi membranın hidrofilitesini artırmıştır.

Huang ve ark. (2008), farklı kütlede Fe_3O_4 nanoparçacık içeren PSf/ Fe_3O_4 ultrafiltrasyon membranlarını faz değişimi metodu ile hazırlamıştır. Sonuçlar Fe_3O_4 derişiminin artmasıyla su akısının da arttığını göstermiştir. Kütlece %47.4 Fe_3O_4 nanoparçacık ihtiva eden membrana kadar küçük bir akı artışı varken, %47.4'ten büyük konsantrasyondaki membranlarda ani bir artış belirlenmiştir. BSA ile kirlenme çalışmaları yapılmış ve kütlece %58.3 Fe_3O_4 nanoparçacık ihtiva eden membrana kadar kirlenmede artış gözlemlenirken, kütlenin artmasıyla birlikte kirlenme azalmıştır. Saf su akısı ve BSA kirlenmesi direncinin SEM görüntüleri Şekil 2.1'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Fe_3O_4 nanoparçacık miktarı arttıkça gözenek büyüklüğü, membran morfolojisi bozulmaları arttığı ve Fe_3O_4 nanoparçacıkların yüzeyde toplandığı gözlemlenmiştir.

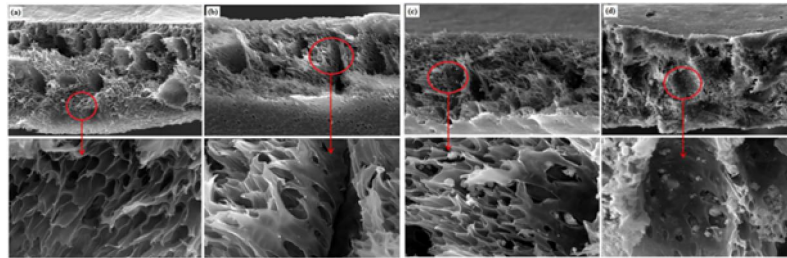


Şekil 2.1. PSf/ Fe_3O_4 membranlarının SEM görüntüleri; sırası ile %47.4 Fe_3O_4 (a,b),
%58.3 Fe_3O_4 (c,d), % 84.4 Fe_3O_4 (e,f)

Huang ve ark. (2006), kan çözeltilisinin ultrafiltrasyonu manyetik ve manyetik olmayan membranların performansını karşılaştırmışlardır. Söz konusu çalışmada manyetik membranların manyetik olmayan membranlara göre daha fazla akıya ve kan proteinlerinin geri kazanımına sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Ruijun ve ark. (2011), polisakkaritlerin manyetik nanokompozit membranlarla ultrafiltrasyonu süresince harici manyetik alan uygulamışlardır. Araştırma manyetik alanın polisakkarit geri kazanımını azalttığını göstermiştir. Bu çalışmanın temel amacı hem manyetik nanoparçacık hem de harici manyetik alan uygulamanın filtrasyon performansına etkisini araştırmaktır.

Moradihamedani ve ark. (2014), PSf/ZnO matrisli membranla farklı kütlelerde ZnO katkılması yaparak yüksek performansta seçici CO₂/CH₄ ayrımını çalışmışlardır. Şekil 2.2'deki SEM görüntülerinde PSf içerisindeki ZnO miktarının artışıyla gözeneklerin büyüdüğünü gözlemlenmiştir. Gözeneklilik %28.68'den %50.51'e çıkmıştır. AFM görüntüleri incelendiğinde yüzey pürüzlülüğü aşırı değiştiği gözlemlenmiştir. PSf membranın yüzeyinin pürüzlülüğü 67.64 nm olduğu halde kütlece %1 ZnO katkılı membranın yüzeyinin pürüzlülüğü 47.86 nm'ye indiği anlaşılmıştır. Fakat %3 ve %5 ZnO ihtiva eden membranların yüzey pürüzlülüğünün aşırı derecede artarak sırasıyla 115.5 ve 122.4 nm olmuştur. Gaz çalışmaları için PSf/ZnO membranı CO₂/CH₄ ayırmasında kullanılmış ve en iyi sonuçların kütlece %3 ve 5 ZnO ihtiva eden karışım matrisli membranlarda olduğu belirlenmiştir. 1 bar basınçta sırasıyla %22.29 ve 54.29 gaz ayrımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. PSf/ZnO membranının SEM görüntüleri, ZnO konsantrasyonu: (a) % 0, (b) %1, (c) %3, (d) %5

Shen ve ark. (2012), farklı kütlelerdeki ZnO parçacıkları polietersülfon (PES) polimer çözeltisine dâhil ederek faz değişim metodu ile ZnO/PES kompozit membranı hazırlamışlardır. Sonuçlar incelendiğinde membranların yapısındaki ZnO nanoparçacıkların kütesinin artması yüzey temas açısının azalmasına ve termal bozunma sıcaklığının artmasına neden olmuştur. ZnO/PES nanokompozit membranında gözeneklilik ZnO nanoparçacıkların dâhil edilmesiyle miktara bağlı olarak artmış ve ZnO/PES kompozit membranın akısı PES membrana kıyasla %254 arttığı belirlenmiştir.

Sreeprasad ve ark., (2011), metal oksit kompozitler hazırlayarak organik kirleticiler üzerine araştırma yapmışlardır. Yapılan çalışmalarla biyolojik kirleticilerin ayrımı ile ilgili çalışmaları literatüre kazandırılmıştır.

Razmjou ve ark. (2012), TiO₂ nanoparçacıkların PES Hollow Fiber membranları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında mekanik ve kimyasal olarak modifiye edilmiş TiO₂ kullanmışlardır. Modifiye edilmiş TiO₂ nanoparçacık katkılı membranların daha yüksek ısı direnç, geçirgenlik, hidrofilitiklik, gözeneklilik, gözenek boyutu bulunmasına karşın daha düşük elastiklik ve gerilme dayanımına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

Damodar ve ark. (2009), döküm çözeltisine farklı miktarlarda TiO₂ partiküller ekleyerek nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. Bu membranların antibakteriyel, fotokatalitik ve kirlenme engelleyici özelliklerini araştırmışlardır. TiO₂ eklenmesi membranın gözenek boyutunu ve hidrofilitikliğini önemli ölçüde etkilemiştir. Böylece TiO₂ ile modifiye edilmiş membranın akısı ve geçirgenliği gelişme göstermiştir

Tarboush ve ark. (2008), gözenekli polisülfon destekli TFC ters osmoz membranına katkı maddesi olarak hidrofilitik yüzey değiştirici makromoleküller eklemişlerdir. Katkı maddesinin TFC membranının aktif katmanına etkili olacak şekilde dâhil edilmesi sonucu hidrofilitikliğı ve yüzey pürüzlülüğündeki değişim nedeniyle membranda kararlı bir su akısı değişimi gözlemlenmiştir.

Song ve ark. (2012), TiO₂ katkılı nanokompozit membranların fotokatalitik özelliklerini araştırmıştır. Doğal organik madde ile kirlenmiş TiO₂ katkılı membranın kendini temizleme kabiliyeti ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı ışık altında 30 dk içinde temizlenebileceğini göstermişlerdir. TiO₂ katkılı nanokompozit membranların UV ışığı altında kirlenmeye karşı gösterdiği direnç birçok araştırmada kanıtlanmıştır.

Coday ve ark. (2015), asimetrik CTA (Cellulose Triacetate) membran ve yüzeyi modifiye edilmiş TFC membranın su arıtma performansını karşılaştırmışlardır. Genel olarak test edilen tüm membranlarla çözünmüş iyonlar ve organik bileşikler mükemmel şekilde reddedilmiştir. Aynı çalışma koşullarında ve benzer parametrelerde yüzey modifiyeli TFC membran, 1.04 L / m² • h • bar su akısı sergilemiş ve bu değer CTA membranından % 200 kat daha yüksek olmuştur.

Bell ve ark. (2017), tarafından yapılan bir çalışmada su arıtımı için 1 M NaCl, ters osmoz modunda üretilen su kullanılmış; CTA ve TFC membranları üzerinde çalışma yapılmıştır. Hazırlama işlemi sırasında TFC membranına farklı maddelerin katkılanmasının yüzey yükü, pürüzlülük, hidrofilitiklik, kirlenme dayanımı ve kimyasal stabilite gibi bazı önemli membran özelliklerini ayarlamak için etkili olduğu bildirilmiştir.

Jeong ve ark. (2007), ince film nanokompozit (TFN) membrana zeolit nanoparçacıklar katkılanmışlardır. Zeolit miktarındaki artışla birlikte daha düzgün, daha negatif yüklü ve daha hidrofilitik yüzey elde etmişlerdir. Bu çalışma zeolit nanoparçacıkların en uygun seviyede katkılanmasıyla akının % 80'den fazla artmasını sağladığını bulmuşlardır.

Daraei ve ark. (2010), demir oksit nanopartiküllerini polietersülfon membranının matrisine yerleştirmiş ve bakır iyonlarının sudan ayrılmasında manyetik nanokompozit membranlarından faydalanmıştır. Bu araştırmanın sonuçları membran yapısındaki manyetik nanoparçacıkların varlığının sadece akıyı arttırmakla kalmayıp, membran yapısındaki değişiklikler ve demir metal nanoparçacıkların ağır metalleri absorbe etme özelliğinden ötürü membran tarafından bakır giderme verimini de arttırdığını göstermiştir.

Chung ve ark. (2017), ZnO ve ZnO-GO nanoparçacıkları faz değişimi metodu ile hazırladıkları membranlara eklemişlerdir. Çinko oksit nanoparçacıklar hem kirlenme önleyici hem de antibakteriyel özellik kazandırmada oldukça etkili olduğu görülmüştür. Kütlece % 0.1, 0.3, 0.6 ZnO-GO ve % 1, 2, 3 ZnO nanoparçacıkları membranlara dahil etmişlerdir. Katkısız PSf membranlara kıyasla çinko oksit eklenmiş membranların performansının arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek performansı kütlece %0,6 ZnO-GO ve %2 ZnO nanoparçacıklı membranlar sergilemiştir. Söz konusu membranların hidrofilitesi artmış, yüksek gözenekliliğe ve geçirgenliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca çinko oksit nanoparçacık katkılı membranlarla %96–99 oranında hümik asit ayrıştırması gerçekleştirilmiştir.

Wu ve ark. (2014), PSf çözeltisine SiO₂-GO ilavesiyle membranın hidrofilitikliğinin geliştiğini, membran ve su molekülleri arasındaki etkileşimin yükseldiğini ve buna bağlı olarak su taşıma miktarının arttırdığını belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Nanoparçacık sentezi ve karakterizasyonu, membran karakterizasyonu ve membranların performans çalışmalarında teflon hücre (özel yapım), dead-end filtrasyon hücresi (Sterlitech HP4750), sonikatör (Bandelin), homojenizatör (Bandelin), manyetik karıştırıcı (Clifton Cerastir), mikropipet (Brand), hassas terazi (Denver Instrument), dijital mikrometre (Mitutoyo) ve kondüktometre (Orion Star) kullanılmıştır. Ayrıca SEM-EDX (Hitachi – SU 1510), ince film kaplama sistemi (VAKSİS – MİDASm/PVD 40), AFM (Park System XE Series), temas açısı ve yüzey gerilimi (Biolin Scientific Attension – Theta Lite), XRD (GNR – APD 2000 Pro) ve FTIR (Thermo Scientific – Nicolet iS5) marka ve modelde cihazlardan yararlanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

ZnFO nanoparçacık sentezinde CTAB, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , NaOH ve saf su kullanılmıştır. PSf ve farklı oranlarda katkılanmış ZnFO membranların hazırlanmasında polisülfon ($M_k=32.000$ g/mol), dimetil-formamid (DMF) ve holytex; membranların performans çalışmalarında ise sığır serumu albümini (BSA, $M_k=66$ kD) kullanılmıştır.

3.3. ZnFe_2O_4 (ZnFO) Sentezi ve Karakterizasyonu

ZnFe_2O_4 (ZnFO) sentezi için ilk olarak 35 mL distile su içerisinde 1 g setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) çözülerek berrak bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözelti içerisine eklenerek karışım 10 dk oda sıcaklığında karıştırılmasının ardından stokiyometrik miktarda ZnCl_2 çözeltiye ilave edilmiştir. Toplam hacmi 40 mL olacak şekilde saf su ilave edildikten sonra çözeltinin pH'ı NaOH çözeltisi (1 M) ile 11'e ayarlanmıştır. Karışım 40 dk boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra 50 mL hacmindeki teflon reaktöre aktarılmıştır. Sıcaklık 130 °C'ye çıkartıldıktan sonra otoklavda 15 saat reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda sistem oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Siyah çökelek dekante edilerek saf suyla üç kez yıkanmıştır. Elde edilen siyah katı vakum etüvünde 30°C'de bir gece kurutulmuştur (Vural ve ark, 2016).

ZnFe_2O_4 nanoparçacığının yapısı FTIR ve XRD teknikleri ile karakterize edilmiştir. FT-IR cihazı kullanılarak ZnFO'daki fonksiyonel gruplar ve metal oksit bağları ile ilgili yapısal analizler 450 - 4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir. XRD

ölçümleri GNR – APD 2000 Pro marka/model cihazda Cu K α ($\lambda = 0.1541$ nm) kullanılarak 20 ile 70° arasında 0,01°'lik adımlarda tarama ile gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca ZnFO'nun tanecik boyutu en fazla kullanılan metotlardan birisi olan Scherrer eşitliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir [Suryanarayana ve ark., 1998].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada, D ortalama kristal boyutu, λ kullanılan X-ışını dalga boyu, B yarı pik genişliği (radyan) ve θ Bragg kırınım açısıdır.

3.4. Kompozit Membranın Hazırlanması

İlk olarak ZnFO içermeyen polisülfon membranlar hazırlanmıştır. Bunun için, 50 mL'lik şişeye 4,2 g dimetilformamid (DMF) tartılarak konulmuştur. DMF üzerine 0,8 g PSf ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında çözelti sonikasyon banyosuna alınarak hava kabarcıklarının giderilmesi için 15 dk bekletilmiştir. En son çözelti spin coating cihazında holytex üzerine dökülerek faz değişim işlemine geçilmiştir.

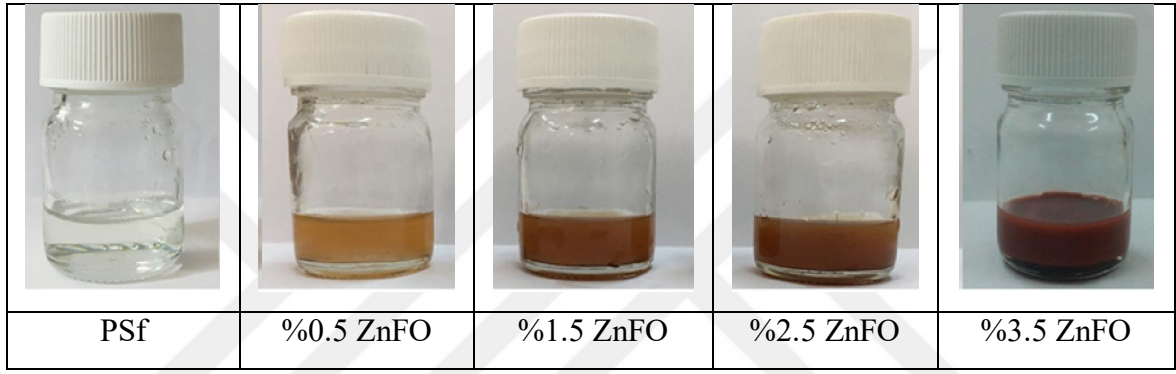
Farklı miktarlarda ZnFO içeren (%0.5, %1.5, %2.5, %3.5) 4 adet PSf membran hazırlanmıştır. % 0.5'lik membran için 0.8 g PSf, 4.2 g DMF ve 0.0040 g ZnFO, % 1.5'lik membran için 0.8 g PSf, 4.2 g DMF ve 0.012 g ZnFO, % 2.5'lik membran için 0.8 g PSf, 4.2 g DMF ve 0,02 g ZnFO, % 3.5'lik membran için 0.8 g PSf, 4.2 g DMF ve 0.028 g ZnFO kullanılmıştır.

0.5'lik ZnFO katkılı membran hazırlanırken 4.2 g DMF tartılarak 50 mL'lik şişeye konulmuştur ve üzerine 0.8 g PSf eklenmiştir. Bu karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. 1 gün sonra 0.0040 g ZnFO eklenerek nanoparçacıkların çözücüde dağılması için 10 dk homojenizatörle ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır. Karıştırma sonrası karışım sonikasyon banyosuna konularak hava kabarcıklarının giderilmesi için 15 dk bekletilmiştir (Kumar ve ark., 2013). Bu değerler %0.5'lik membran için olup aynı şekilde hazırlanan tüm membranların bileşimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan membranların bileşimleri

Membran	PSf	DMF	ZnFO
PSf	%16	%84	-
%0.5 ZnFO	%16	%84	%0.5
%1.5 ZnFO	%16	%84	%1.5
%2.5 ZnFO	%16	%84	%2.5
%3.5 ZnFO	%16	%84	%3.5

Hazırlanan dökme çözeltilerinin son hali Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

**Şekil 3.1.** Hazırlanan dökme çözeltileri

Membranlar faz değiştirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Önceden hazırlanmış dökme çözeltiler dönel kaplama (spin coating) cihazındaki temiz camların üzerine konulmuş hollytexlere dökülmüştür. Dönel kaplama işlemi tamamlandıktan sonra membranlar oda sıcaklığındaki su banyosuna daldırılmıştır. Burada faz değişiminin tamamlanması için 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra su banyosundan alınan membranlar filtrasyon ve karakterizasyon işlemleri için kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Elde edilen membranlar Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

**Şekil 3.2.** Farklı ZnFO bileşimiyle hazırlanan membranlar

3.5. Membranların Karakterizasyonu

Hazırlanan membranların karakterizasyonu aşağıda belirtilen çalışmalarla yapılmıştır.

3.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) enerji yayımlı x-Işını analizi (EDX)

Hazırlanan membranların yüzeysel ve enine kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobuyla belirlenmiştir. Ölçüm yapılacak yüzeylerin iletkenliklerini arttırmak için Au ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hitachi – SU 1510 marka ve modelde SEM cihazı ile 15.0 kV, 20000 büyütmede görüntüler alınmıştır. Ayrıca yüzeydeki ZnFO varlığı ile ilgili değerlendirmede bulunmak için noktasal ve toplam haritalama yöntemleri ile EDX ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Elde edilen membranların yüzey görüntüleri ve ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra) Park Sistemleri (XE7 modeli) AFM cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümler membran yüzeylerinin 10 µm x 10 µm alanında, temassız modda (non contact mode) ve 1 Hz tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Temas açısı ölçümü

Elde edilen membranların hidrofilik karakter özelliğini belirlemek için kuru membranların yüzeyine 0,10 mL lik şırıngadan 5 µL su damlatılarak ve statik temas açıları hesaplama programı ile temas açıları belirlenmiştir.

3.5.4. Saf su akısı

Membranların performansını tespit etmek için saf su akısı ölçümleri yapılmıştır. Saf su akısı ölçümleri aktif membran alanı 0,00146 m² olan ve Şekil 3.3'de gösterilen Sterlitec marka HP4750 model dead-end filtrasyon hücre sistemi kullanılmıştır. Membranlar öncelikle 5 bar basınçta 30 dk sıkıştırılmıştır. Daha sonra 3 bar basınçta çalışmalara devam edilmiştir. 90 dk süresince süzüntü olarak toplanan saf su miktarı kütle olarak ölçülmüştür ve su akısı hesapları için aşağıdaki (3.2) eşitliği kullanılmıştır (Zinadini ve ark., 2014).

$$J = \frac{M}{A \Delta t} \quad (3.2)$$

Bu formülde;

J : Su akışını ($\text{kg}/\text{m}^2\text{sa}$)

M : Su kütlesini (kg)

A : Aktif membran alanını (m^2)

Δt : Ölçüm süresini (sa) göstermektedir.



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan dead-end filtrasyon hücresi

3.5.5. Gözeneklilik

Gravimetrik metot kullanılarak toplam porozite hesaplaması yapılmıştır. Porozite (3.3) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Zinadini ve ark., 2014).

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times l \times d_w} \quad (3.3)$$

Bu formülde;

ε : Toplam poroziteyi

ω_1 : Islak membran kütlesini (g)

ω_2 : Kuru membran kütlesini (g)

A: Aktif membran alanını (cm²)

l: Membran kalınlığını (cm)

d_w: Suyun yoğunluğunu (g/cm³) göstermektedir.

3.5.6. Kirlenme çalışmaları

Kirlenme çalışmalarında membranlardan 60 dk saf su geçirildikten sonra kirlenici madde olarak yine 60 dk süreyle 600 ppm derişimindeki sığır serum albümini (BSA) geçirilmiştir. Daha sonra membranlar 30 dk suda bekletilerek saf suyla yıkanmış ve yine 60 dk saf su geçirilerek deney tamamlanmıştır. Bu işlemlerdeki akılar hesaplanarak akı geri kazanım oranları (flux recovery ratio, FRR), toplam kirlenme oranları (total fouling ratio, Rt), tersinir kirlenme oranları (reversible fouling ratio, Rr) ve tersinmez kirlenme oranları (irreversible fouling ratio, Rir) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Zinadini ve ark., 2014).

$$FRR = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

$$R_t(\%) = 1 - \left(\frac{J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$R_r(\%) = \left(\frac{J_{w,2} - J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 = R_t - R_r \quad (3.7)$$

Bu formüllerde;

J_p : BSA geçişi sırasındaki akıyı (kg/m²sa)

$J_{w,1}$: İlk saf su akısını (kg/m²sa)

$J_{w,2}$: BSA çözültisi geçirildikten sonra temizlenmiş membranın saf su akısını (kg/m²sa) göstermektedir.

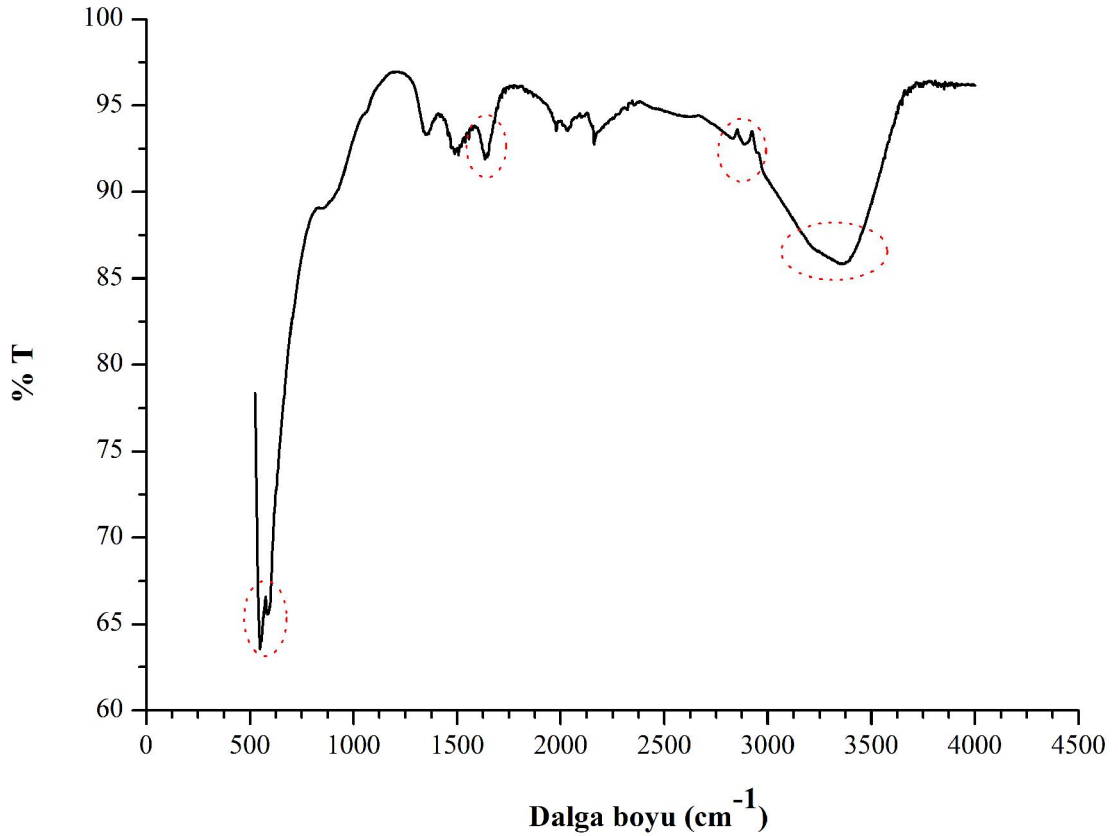
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Manyetik Nanotancıkların Karakterizasyonu

ZnFO nanoparçacıkların karakterizasyonu FT-IR ve XRD ile yapılmıştır.

4.1.1. FT-IR

FT-IR spektroskopisi, farklı malzemelerin gerilme ve bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan önemli bir tekniktir. Sentezlenen ZnFO nanoparçacığına ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.



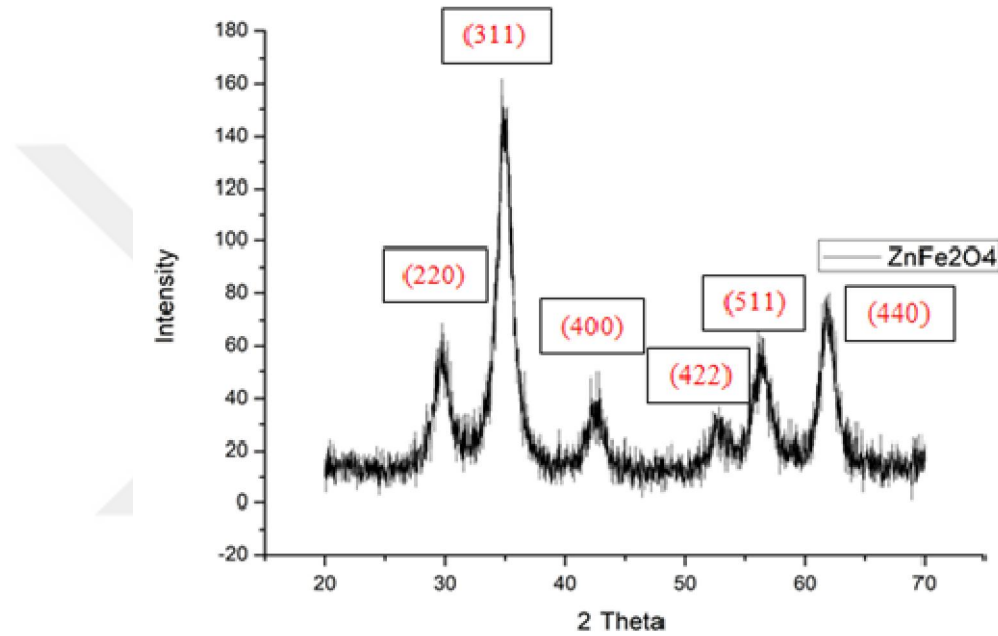
Şekil 4.1. ZnFO nanoparçacığına ait FT-IR spektrumu

Spektrumun 1000-100 cm^{-1} bölgesinde gözlenen geniş bandın genellikle kristal yapı içindeki iyonların titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Giannakopoulou ve ark., 2002; Chen ve ark., 2003). Spektrumun 620-550 cm^{-1} aralığında gözlenen ve tetrahedral yapı içerisinde bulunan geniş bant metal-oksijen etkileşimini göstermektedir (Deraz, 2008; Alarifi ve ark., 2009). Şekil 4.1 incelendiğinde, 1650 cm^{-1} 'de görülen küçük pikler Fe-O metal gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2955 ve 2890 cm^{-1}

dolayında gözlemlenen iki küçük pik ise $-CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarına denk gelmektedir. 3450 cm^{-1} dolayında gözlemlenen geniş bant yüzey hidroksillerine ait $-OH$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Oliveira ve ark., 2009).

4.1.2. XRD

Sentezlenen ZnFO nanoparçacıklarının faz yapısı ve kristal boyutu şekilde verilen XRD sonuçlarıyla karakterize edilmiştir.



Şekil 4.2. ZnFO nanoparçacığına ait XRD spektrumu

$2\theta = 29.9, 35.3, 42.8, 53.1, 56.6$ ve 62.2 kırınım pikleri sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) ZnFO'nun düzlemlerine ait piklerdir (Zhou ve ark., 2009; Ding ve ark., 2012). Ayrıca Scherrer eşitliği ile sentezlenen nanoparçacık boyutu yaklaşık 18 nanometre olarak hesaplanmıştır (Zhang ve ark., 2017).

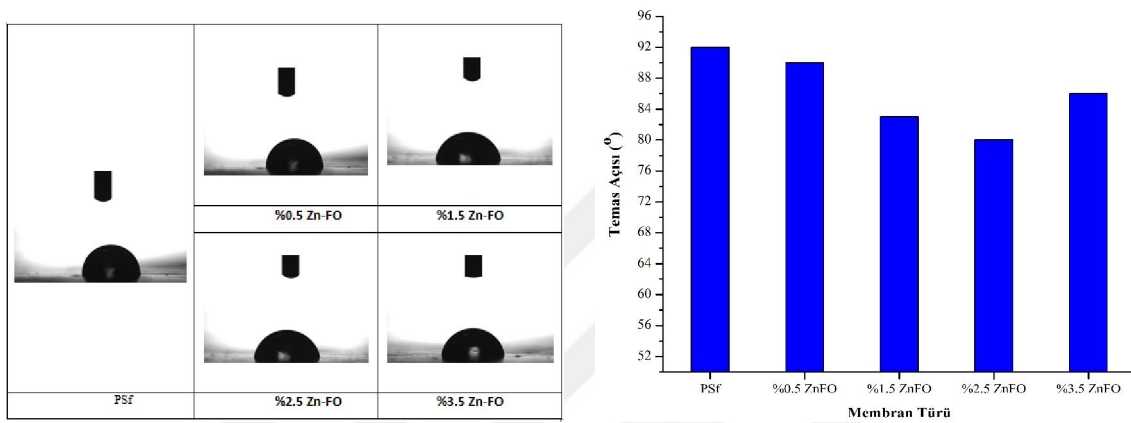
4.2. Kompozit Membranların Karakterizasyonu

Hazırlanan membranların karakterizasyonu temas açısı, gözeneklilik, SEM-EDX ve AFM ile yapılmıştır.

4.2.1. Temas açısı

PSf tabanlı kompozit membranların yüzey hidrofilikliğini belirlemede temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Yüzey hidrofilikliği membranların performansını ve

kirlenmeye karşı direncini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Temas açısının azalması nanoparçacık katkılı membranların hidrofilitésinin artmasını sağlar ve bu da su akışını artırır (Hadi ve ark., 2019). Faz inversiyon yöntemiyle kompozit membranların üretimi sırasında hidrofilik nanoparçacıklar, arayüz enerjisini azaltmak için dökme çözeltisinde yer alır ve kendiliğinden membranın üst tabakasına doğru hareket eder. Böylece ZnFO nanoparçacıkları membranların üst yüzeyini düzenler ve membranların hidrofilitésini artırır (Vatanpour ve ark., 2011).



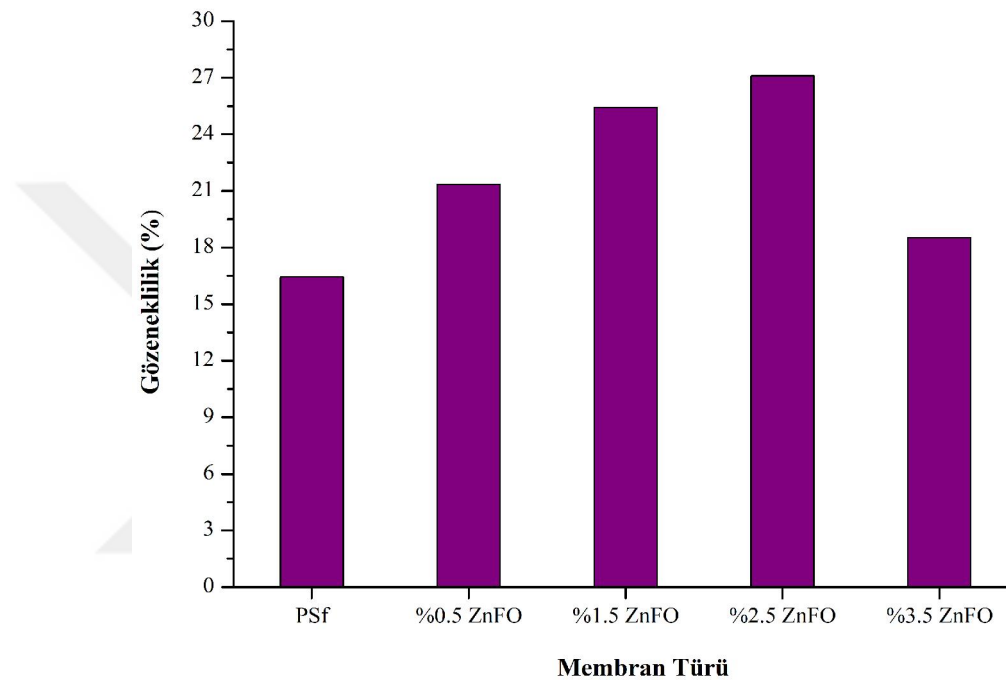
Şekil 4.3. Membranların; (a) temas açısı görüntüleri ve (b) ZnFO oranıyla temas açısı değişimi

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi ZnFO nanoparçacıkların membranlara katılanmasıyla birlikte suyla yaptığı temas açısı polimer matrisindeki artan nanoparçacık miktarıyla birlikte azalmıştır. Bu sonuçlar Shen ve ark., (2012) ile Zinadini ve ark. (2017) tarafından yapılan benzer çalışmalarla uyum içindedir. PSf membranda 92 olan temas açısı membrana %0.5 ZnFO ilavesiyle 90'a, %1.5 ZnFO ilavesiyle 83'e, %2.5 ZnFO ilavesiyle 80'e düşmüştür. ZnFO ilavesinin %3.5'un üzerine çıkmasıyla temas açısında ters yönde bir değişme olup 86'ya yükseldiği gözlenmiştir. Bunun nedeni hidrofilik karakterdeki nanoparçacıkların belirli bir orandan sonra membranların gözenek yapısını bozmaya başlaması ya da farklı gözenek boyutlarının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Leo ve ark., 2012).

4.2.2. Gözeneklilik

Kompozit membranların gözenekliliği PSf, %0.5 ZnFO, %1.5 ZnFO, %2.5 ZnFO ve %3.5 ZnFO membranları için sırasıyla %16,4; % 21,3; % 25,4; % 27,1 ve % 18,5 olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). Chung ve ark. (2017) tarafından yapılan benzer çalışmayla uyumlu olan bu sonuçlar, polimer matriksine katılan hidrofilik özellikteki

nanoparçacık miktarı arttıkça gözenekliliğin de arttığını göstermiştir. Nanoparçacıklardan gelen hidrofilik fonksiyonel gruplar, çözücü ve dağılan madde arasındaki değişim hızını artırarak membran oluşum sürecini hızlandırır ve membranların gözenekliliğinin artmasına neden olur. Nanoparçacıkların belirli bir orandan daha fazla artması ise dökme çözeltisinin viskozitesinin artmasını sağlayarak daha yoğun ve daha az gözenekli bir membran yapısının oluşmasına neden olur (Koulivand ve ark. 2019).



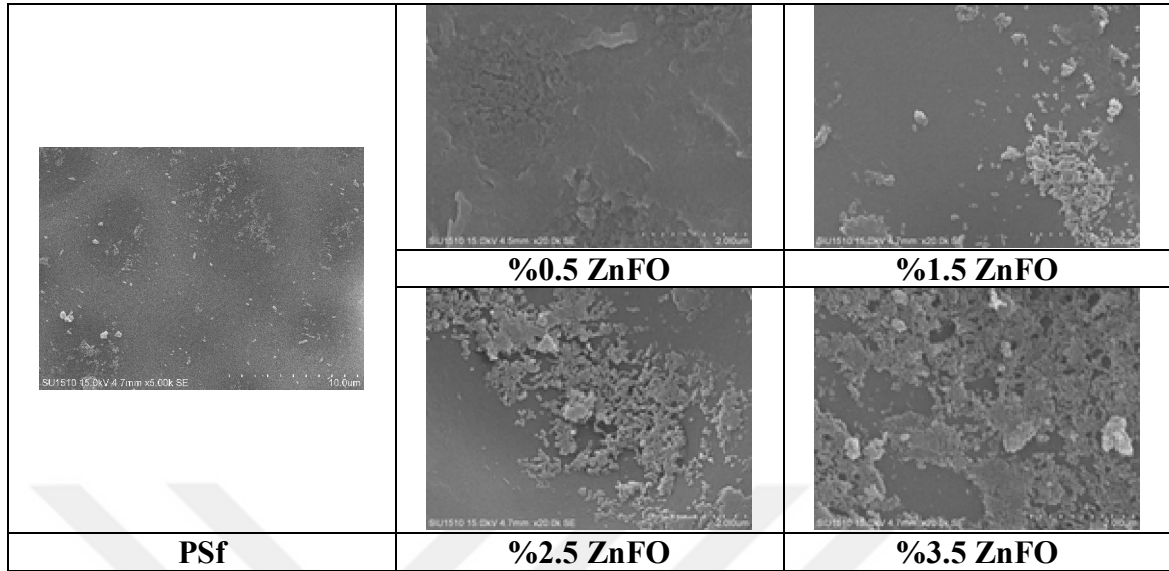
Şekil 4.4. Hazırlanan membranların gözeneklilik oranları.

4.2.3. SEM-EDX

Katkısız PSf ve nanoparçacık katkılı PSf kompozit membranların yüzeysel ve kesitsel morfolojileri SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Membranlar yoğun üst katmandan ve makro boşluklu alt tabakadan meydana gelen anizotropik ya da asimetrik yapıdan oluşmaktadır. Gözenekli alt tabaka, seçici üst tabakanın hemen altından membranın alt yüzeyine doğru uzanan süngerimsi veya parmak şeklinde boşluklar içermektedir. Membranların üst tabakası su akışını sınırlamakta ve reddetme performansını belirlemektedir (Huang ve ark., 2008; Zinadini ve ark., 2017).

Şekil 4.5'te PSf membran ile farklı miktarlarda ZnFO ile katkılanmış membranların SEM ile karakterize edilmiş yüzey görüntüleri gösterilmiştir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde ZnFO ile katkılanmış membranların yüzeylerinin PSf

membrana göre daha pürüzlü ve daha heterojen yapıda oldukları görülmektedir (Mi, 2010).



Şekil 4.5. Hazırlanan membranların SEM görüntüleri (2 um/15 KV)

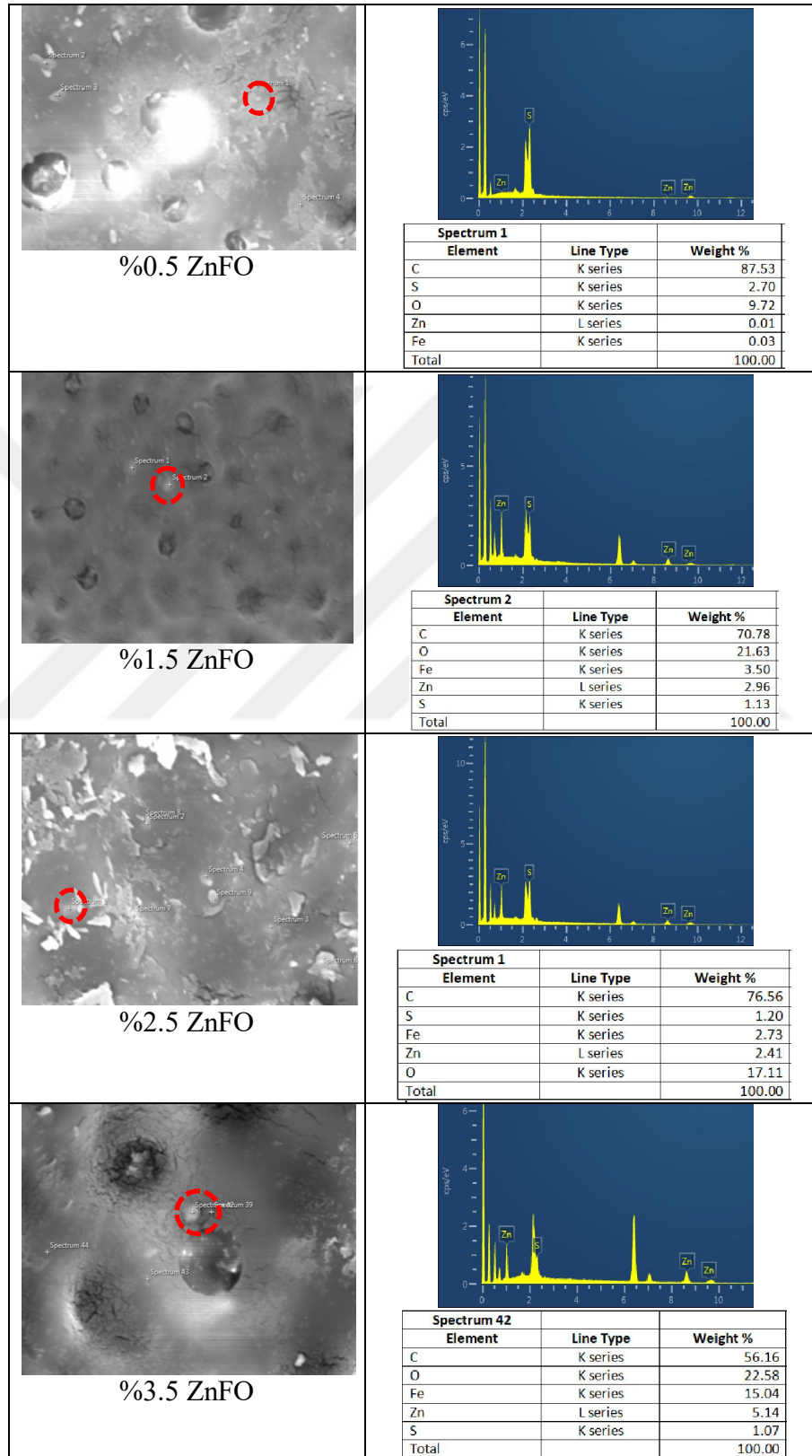
Ayrıca membran yüzeylerinde SEM-EDX ölçümleriyle NP'lerin membran matrisindeki dağılımları incelenerek Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnFO'ların membran yüzeyindeki dağılım değerleri (EDX)

Membran	Element (%)					
	C	S	O	Fe	Zn	Toplam
PSf	84.50	2.06	13.45	0	0	100
%0.5 ZnFO	84.62	1.99	13.35	0.01	0.02	100
%1.5 ZnFO	85.38	2.04	12.53	0.02	0.03	100
%2.5 ZnFO	85.86	1.90	12.09	0.07	0.08	100
%3.5 ZnFO	85.72	2.33	11.71	0.13	0.11	100

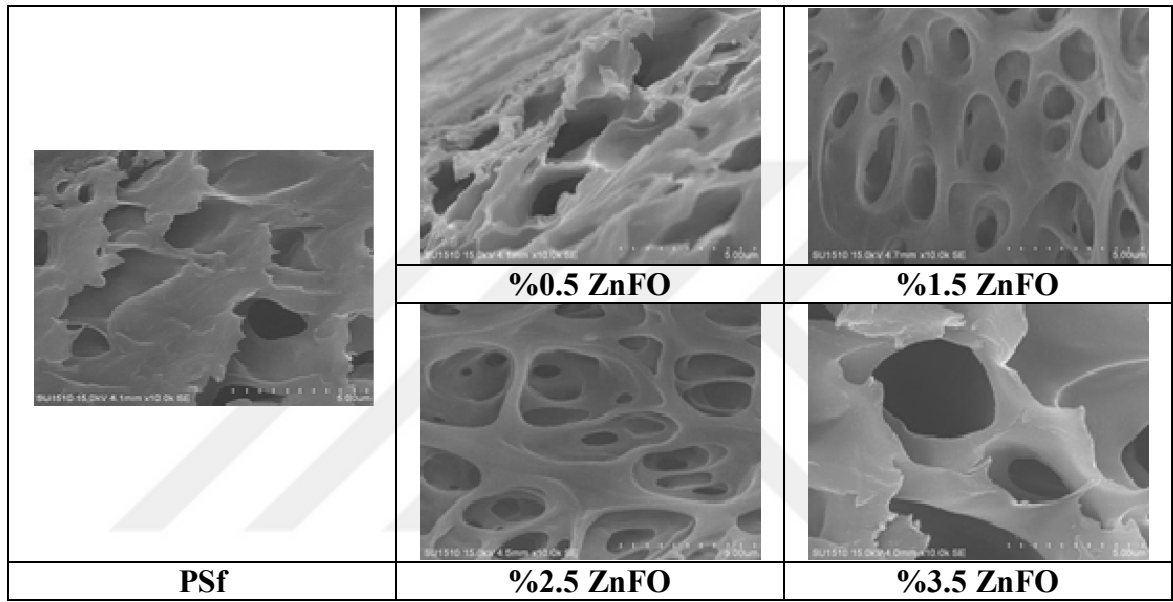
Çizelge 4.1 incelendiğinde artan NP oranıyla birlikte membran yüzeyindeki madde miktarının da arttığı görülmektedir. Manyetik nanoparçacıkların etkisi (işlevi), polimerin içine nüfus etmeksizin membran yüzeyinde birikmesiyle ortaya çıkabilmektedir. ZnFO nanopartiküllerin hidrofilik özellikte olması nedeniyle, ZnFO miktarının artmasıyla suyun DMF ile yer değiştirme (nüfus etme) oranı artmaktadır. Ayrıca çözücünün membrandan suya geçme hızı NP eklenmesiyle de artmaktadır (Bae ve ark., 2005; Ng ve ark., 2015). Bu durum, polimer ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimin NP'ler tarafından engellenmemesinden ve çözücü moleküllerinin (DMF) polimer matrisinden faz değişim banyosundaki suya daha kolay yayılabilmemesinden

kaynaklanmaktadır (Vatanpour ve ark., 2012). Membranların yüzey görüntülerinin noktasal EDX ölçümleri ve kesitsel ölçümleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6. Membranların noktasal SEM-EDX görüntü ve spektrumları

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi ZnFO NP’ler membran yüzeyinde heterojen (yığın şeklinde) ve kısmen gömülü olarak bulunmaktadır. Bu durum, gözeneklilik, gözenek büyüklüğü, akı gibi membranın birçok özelliğini etkilemektedir. Ayrıca, PSf membranlar SEM ölçümü sırasında gelen ışık demetinden ve radyasyondan kolayca zarar gördüğünden, PSf membran yüzeylerinin yüksek bir büyütme oranında çok kaliteli görüntüleri elde edilememiştir. Noktasal EDX görüntülerinde gözlenen kusurlar (delikler ve çatlaklar), yüksek enerjili elektron ışınından kaynaklanmıştır.



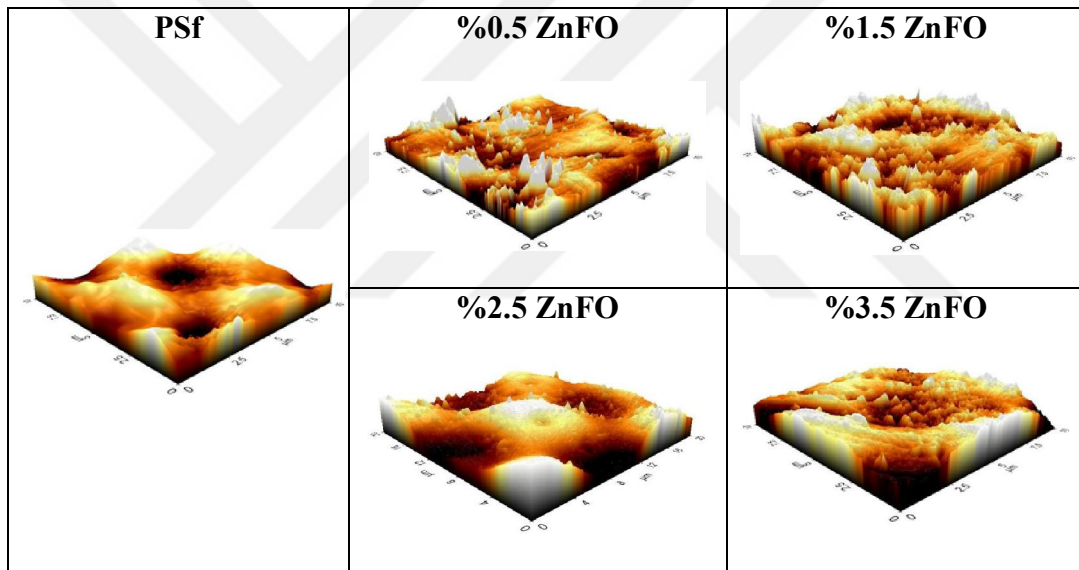
Şekil 4.7. Hazırlanan membranların enine kesit SEM görüntüleri

Kesitsel ölçümlerinin gösterildiği Şekil 4.7’de görüldüğü gibi ZnFO nanoparçacıkların eklenmesiyle, kompozit membranların gözenek miktarları değişmektedir. Ayrıca nanoparçacık katkılı membranlardaki homojen gözenek yapısı ağırlıkça %1.5’lik ZnFO’dan sonra belirgin bir şekilde görülmeye başlanmıştır. Bunun nedeni yukarıda bahsedildiği gibi hidrofilik özellikteki NP’lerin kullanılmasıdır. Yüksek miktarda ZnFO içeren membranlarda ZnFO nanoparçacıkları bir araya toplanarak yığılmaya daha eğilimli hale gelmesidir. Ayrıca, ZnFO miktarı arttığında polimerik çözeltilerin viskozitesi de artar. Viskozite değerleri tam olarak ölçülmemesine rağmen, nanoparçacıkların ilavesiyle polimerik çözeltinin viskozitesindeki artış görsel olarak tespit edilebileceği benzer çalışmalarda gösterilmiştir (Vatanpour ve ark., 2012).

4.2.4. AFM

Hazırlanan membranların AFM görüntüleri Şekil 4.8’de ve ortalama pürüzlülük değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Hidrofilik karaktere sahip ZnFO miktarının artışıyla birlikte Ra (ortalama pürüzlülük) değeri de artmıştır. Bu sonuçlar, Moradihamedani ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmayla uyum içerisinde. Pürüzlülükteki artış, NP’lerin hidrofilik yapısından dolayı membran oluşurken su ile DMF arasındaki hızlı yer değiştirmeden kaynaklanmaktadır (Zinadini ve ark. 2017).

Polimer karışımına ilave edilen nanoparçacıkların polimer matrisindeki dağılımı, hidrofilitesi, polimerle uyumu ve çözücünün faz inversiyonu sürecindeki hızlı yüzey pürüzlülüğünü etkileyen önemli faktörlerdendir (Akın, 2015).



Şekil 4.8. Hazırlanan membranların AFM görüntüleri

Çizelge 4.2. Hazırlanan membranların ortalama pürüzlülük değerleri

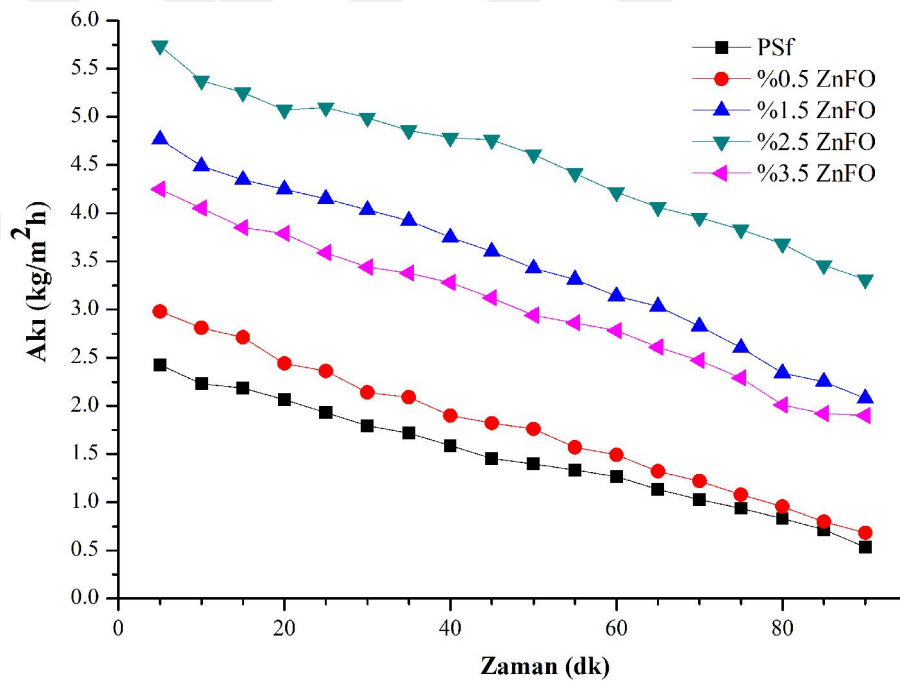
Membran	Pürüzlülük, Ra(nm)
PSf	17,1
%0.5 ZnFO	33,0
%1.5 ZnFO	42,8
%2.5 ZnFO	90,8
%3.5 ZnFO	102,0

4.3. Kompozit Membranların Performansı

ZnFO nanoparçacıklarının polimerik membranlara eklenmeden önce ve eklendikten sonraki performanslarını belirlemek amacıyla saf su akısı ve kirlenmeye karşı gösterilen direnç ile ilgili çalışmaları yapılmıştır.

4.3.1. Saf su akısı

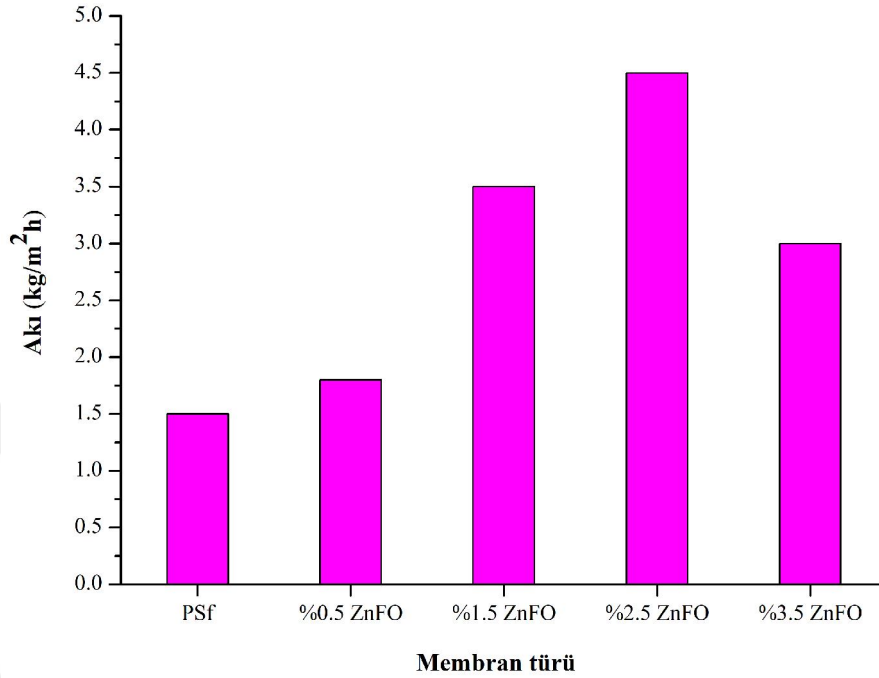
Membranların su akılarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da ve ortalama akıların membrandaki ZnFO oranlarına göre değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Coday ve ark. (2015) ile Alam ve ark., (2013) tarafından yapılan çalışmalarla uyum içerisinde olan bu sonuçlar, ZnFO katkılı membranların saf su akısının katkısız PSf membrandan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca akı %2.5 ZnFO katkılı membrana kadar artarken bu değerden sonra azalmıştır.



Şekil 4.9. Saf su akısının zamanla değişimi

Membranların su akısındaki değişim temas açısı ve gözeneklilik parametreleri göz önünde bulundurularak açıklanabilir. Temas açısı, membranların hidrofiliğini belirlemede önemli bir göstergedir. Temas açısının azalması su akısının artmasını sağlar (Hadi ve ark., 2019). Gözeneklilikteki artış ise su akısıyla doğru orantılıdır (Zinadini ve ark., 2017). Hidrofilik karakterdeki nanoparçacıkların polimer çözeltisine ilavesiyle hazırlanan kompozit membranlarda gözeneklilik dağılımı ve gözenek boyutunda artış

elde edilmiş dolayısıyla su akısı yükselmiştir. Söz konusu nanoparçacıkların membranların yapısında oluşturduğu bu değişikliklerin faz inversiyonu sırasında nanoparçacıklar ile çözücü arasındaki hızlı geçişlerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Çelik ve ark., 2011).



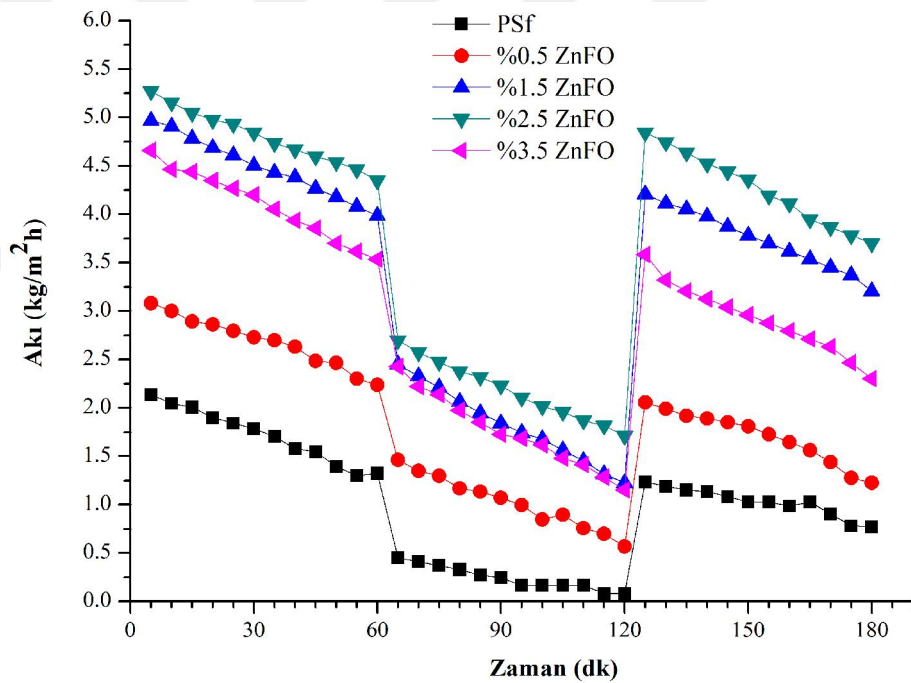
Şekil 4.10. Hazırlanan membranları ortalama akıları

ZnFO oranı %2.5 olduğunda akı maksimum değere sahip olmuş bu değerden sonra akıda düşme meydana gelmiştir. Bu davranış gözenekliliğin azalmasına veya nanoparçacıkların kuvvetli van der Waals etkileşimiyle bir araya toplanıp yığılması sonucu membran gözeneklerinin tıkanmasına bağlanabilir (Khalid ve ark., 2016; Zinadini ve ark., 2017). Ayrıca ZnFO oranı %2.5'tan yüksek olduğunda dökme çözeltisinin viskozitesindeki artış, ortalama gözenek yarıçapının ve membranların gözenekliliklerinin azalmasına ve saf su akısında bir düşmeye neden olduğu düşünülebilir (Qiu ve ark., 2009).

4.3.2. Kirlenmeye karşı direnç

Membran kirlenmesi çok karmaşık bir olay olup; membranların yüzeyi ve moleküller, polimerin iyonik kuvveti ve çözelti, membran morfolojisi ve pH parametreleri arasındaki etkileşimlere bağlıdır (Kang ve ark., 2007).

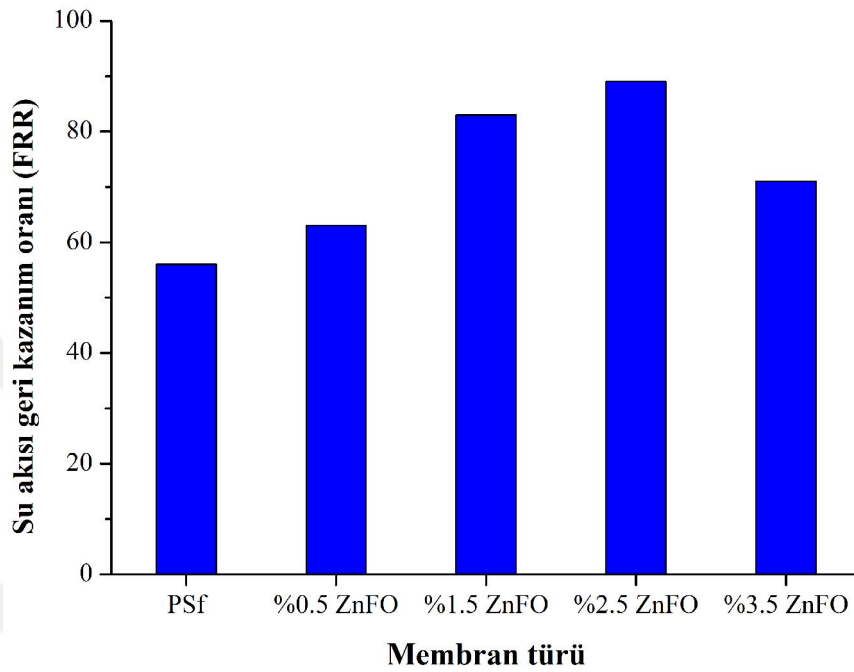
BSA çözeltisi kullanılarak katkısız PSf ve ZnFO nanoparçacıklarla modifiye edilmiş PSf membranların akı geri kazanım oranı (FRR) ve kirlenme direnç parametreleri (R_t , R_r , R_{ir}) hesaplanarak membranların kirlenmeye karşı direnç performansları belirlenmiştir. Hazırlanan membranların sırasıyla saf su - BSA - saf su kullanılarak gerçekleştirilen filtrasyon performansları Şekil 4.11'de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarında görüldüğü gibi BSA öncesi saf su ile yapılan ölçümlerde saf su akısının yüksek olduğu, BSA çözeltisinden sonra saf su ile yapılan ölçümlerde membranların saf su akısında azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. ZnFO katkılı membranlar için akıdaki azalma katkısız PSf membrana göre daha az oranda gerçekleşmiştir. BSA filtrasyonundaki akı düşüşüne, membran kirlenmesi ve konsantrasyon polarizasyonu olmak üzere iki ana faktör etki etmektedir (Vatanpour ve ark., 2012).



Şekil 4.11. Üç aşamalı gerçekleştirilen kirlenme çalışmalarının zamanla akı değişimi

BSA çözeltisinin 250 devir/dk hızda karıştırılmasıyla konsantrasyon polarizasyonu engellenmeye çalışılarak ihmal edilmiştir. BSA çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonucu saf su akısındaki düşüşün en önemli sebebi membran yüzeyindeki veya gözeneklerdeki protein moleküllerinin birikmesinden kaynaklanan membran kirlenmesi olduğu düşünülmüştür.

Membranların kirliliğini tanımlamada kullanılan ve membranların kirlenmeye karşı gösterdikleri performans parametrelerinden olan akı geri kazanım oranının (FRR) sayısal değeri membranın kirlenmeye karşı direnci ile doğru orantılıdır. Şekil 4.12’de verilen akı geri kazanım oranlarının ZnFO ile katkılanmış membranlarda yüksek olduğu görülmektedir.

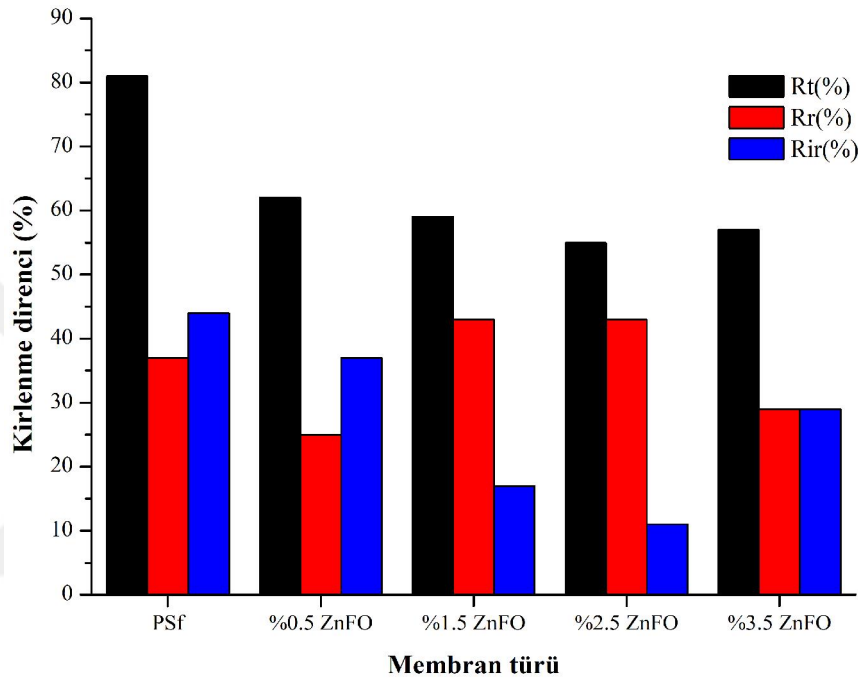


Şekil 4.12. Membranların BSA kirlenmesinden sonra su akısı geri kazanım oranları

Katkısız PSf membranın *FRR*'si (%56) nanoparçacık katkılı PSf membranlar için bulunan *FRR*'lerden daha düşüktür. Bu sonuçlar nanoparçacık katkılı membranların kirlenmeye karşı dirençlerinin, katkısız PSf membrandan daha fazla olduğunu göstermektedir. En yüksek *FRR* (%89) değeri, %2.5 ZnFO katkılı membrandan elde edilmiştir. Bu durum, su moleküllerinin, membranın hidrofilik yüzeyi tarafından adsorbe edilmesiyle ve kirleticilerin tutulmasını engelleyen tabaka (su tabakası) oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Zinadini ve ark. 2014).

Membran kirliliği hakkında daha fazla bilgi edinmek için kullanılan diğer parametrelerden olan kirlenme direnç parametreleri; tersinir kirlenme (R_t), tersinmez kirlenme (R_{ir}) ve toplam kirlenme oranı (R_t) olmak üzere üç tanedir. Tersinir kirlenmede membranda tutulan protein, basit bir şekilde suyla temizlenerek uzaklaştırılabilirken, tersinmez kirlenmede ise membranın yüzeyinde tutulan ya da gözeneklerinde tutulan proteinler uzaklaştırılamaz. Toplam kirlenme direnci (R_t) ise R_t

ve R_{ir} 'nin toplamından oluşur (Peng ve ark., 2011). ZnFO nanoparçacık katkılanarak hazırlanan membranların R_f ve R_{ir} 'nin toplamını oluşturan toplam kirlenme direnci (R_t), katkısız PSf membranına kıyasla daha düşüktür (Şekil 4.13). Bununla birlikte, nanoparçacıkların katılmasıyla, kompozit membranların tersinmez kirlenme oranları nanoparçacık miktarının artmasıyla %2.5 ZnFO oranına kadar bariz bir şekilde azalırken, bu orandan sonra tekrar artış göstermiştir.



Şekil 4.13. Membranların kirlenme direnci parametreleri.

Tersinir kirlenme oranları ise tersinmez kirlenmeye göre ters bir şekilde değişim göstermiştir. Bunun nedeni nanoparçacıkların belirli bir miktardan sonra kuvvetli van der Waals etkileşimi nedeniyle bir araya toplanarak gözenekleri tıkaşmasıdır. Dolayısıyla daha yoğun ve daha az gözenekli bir membran yapısı oluşur (Khalid ve ark., 2016; Leo ve ark., 2012). Bu sonuçlar %2.5 ZnFO katkılı membranın kirlenmeye karşı en yüksek direnci göstermesinin yanında tersinmez kirlenmesinin diğerlerinden küçük ve tersinir kirlenmesinin diğerlerinden büyük olması nedeniyle suyla yıkanarak tekrar kullanılabilirliğini açıkça göstermektedir.

Membranların kirlenmeye karşı direnci hidrofilitiklik, gözenek boyutu, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey yükü gibi çeşitli karakteristik parametrelerden etkilenebilir. Protein taneciklerinin yüzeylere yapışmasını önleyen güçlü şekilde bağlı su moleküllerinden dolayı proteinlere dirençli yüzeylerin hidrofilitik yapıya sahip olduğu

bilinmektedir (Yune ve ark., 2011). Ayrıca pürüzlülüğün, yüzey enerjisinin ve yüzey hidrofobikliğinin azalması (hidrofilikliğin artması) ile membranların kirlenmeye karşı direnci yükselir. Membrana ZnFO ilavesindeki artış membranın pürüzlülüğünü artırmasının yanı sıra hidrofilikliğini de artırır. Membranların hidrofilikliğinin artması kirlenme önleyici özelliklerini yükseltecektir (Hadi ve ark., 2019, Nasrollahi ve ark. 2018).

Geleneksel polimerik membranlar hidrofobik yüzeylere sahiptirler. Hidrofobik yüzeyler protein birikiminden kaynaklı kirlenme sorunlarına eğilimlidir. Katkısız PSf membran ZnFO nanoparçacık katkılı PSf membranlara göre daha hidrofobik olduğundan membranların yüzeyinde veya membran gözeneklerinin içinde adsorbe olabilen kirleticiler suyla yıkanarak kolayca temizlenemezler (Azmi ve ark., 2015). ZnFO nanoparçacıklar membranların hidrofilik özelliğinin artmasını sağlamış ve böylelikle membranların kirlenmeye karşı dirençleri katkısız PSf membranlara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Membrandaki ZnFO miktarının artmasıyla hidrofiliklik artmış ve bunun sonucu olarak da kirlenmeye karşı direnç yükselmiştir. %2.5 ZnFO katkılı membrandan sonra artan ZnFO miktarıyla ters orantılı olarak kirlenmeye karşı direnç azalmıştır. Membranların bu ters davranışı, nanoparçacıkların kuvvetli van der Waals etkileşimiyle bir araya toplanmasıyla açıklanabilir (Khalid ve ark., 2016; Leo ve ark., 2012). Ayrıca hidrofilik karaktere sahip nanoparçacıkların membrana belirli bir orandan daha fazla eklenmesi membranların gözeneklerini tıkar ve geçirgenliği azaltır. Böylece pürüzlülüğün belirli bir değerden daha fazla artması yani pürüzlülüğün hidrofilikliğe baskın olması durumunda kirlenme direnci azalır (Bidsorkhi ve ark., 2016).

5. SONUÇLAR

Artan su ihtiyacı talebini karşılamak için su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Membran ayırma teknolojileri sayesinde sudaki nanoparçacıklar, çözülmüş mineraller, virüsler ve bakteriler membranın çeşidine ve etki eden basınca bağlı olarak etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir (Çulfaz, 2010). Membran ayırma sistemleri modüler olarak tasarlanabilmeleri, otomatik sürekli işletme halinde olabilmesi, çok yüksek konsantrasyonlu atık su arıtımında kullanılabilmesi, taşınabilir olması, bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin her geçen gün daha da azalması, daha küçük alan ve hacim kaplamaları, ortaya çıkan çamur hacminin daha az ve stabil olması, aşırı yüklerden ve şok yüklemelerden etkilenmemesi, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemeleri ve kimyasal ilave gereksiniminin çok az ya da hiç olmaması, az enerji kullanmaları, belirli bir boyut sınırlandırması olmaması en önemli avantajları olarak yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı nanoparçacık katkılı membranlar tasarlayarak membran teknolojileri alanına katkı yapmaktır. Bu doğrultuda saf su akışı ve kirlenici olarak BSA çözeltisi kullanılarak yeni hazırlanan ZnFO nanoparçacık katkılı membranların performansları araştırılmıştır. ZnFO nanoparçacıklarının karakterizasyonu için FT-IR ve XRD kullanılmıştır. Farklı bileşimlere sahip ZnFO katkılı membranların karakterizasyonu için ise AFM, SEM-EDX, temas açısı ve gözeneklilik ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra farklı bileşimlerdeki ZnFO katkılı membranların performanslarını belirlemek için saf su akışı ve kirlenmeye karşı direnç ölçümleri yapılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ZnFO katkılı PSf membranların saf su akışı katkısız PSf membranın akışından daha yüksek elde edilmiştir. Farklı bileşimdeki katkılı membranlar arasında en yüksek saf su akışını %2.5 ZnFO içeren membran göstermiştir. ZnFO oranı %2.5'tan daha fazla olduğunda ise saf su akışında azalma görülmüştür. Bu durumun farklı bileşimlerdeki membranların sahip olduğu gözeneklilikten ve hidrofil özelliğinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.
- Katkısız PSf membran ile %0.5, %1.5, %2.5 ve %3.5 oranlarındaki ZnFO katkılı PSf membranlarla 600 ppm BSA çözeltisi kullanılarak membranların kirlenmeye karşı direnç uygulamasında akı geri kazanım oranları sırasıyla

%56, %63, %83, %89, %71 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar %2.5 ZnFO içeren membranın kirlenmeye karşı diğer membranlardan daha dirençli olduğunu göstermiştir. Bu durumun membranlarda %2.5 ZnFO oranına kadar hidrofilikliğin, daha sonra ise pürüzlülüğün daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı şekilde tersinir kirlenme oranı %2.5'lik membranda en yüksek, akı geri kazanım oranını ters yönde etkileyen tersinmez kirlenme oranı ise %2.5'lik membranda en düşük seviyede bulunduğu için bu membranın yıkanarak yeniden kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

- Bu çalışma ile manyetik özellikte olan $ZnFe_2O_4$ nano parçacığın membran katkı maddesi olarak PSf membran uygulaması yapılmıştır.

Çalışma ile ilgili öneriler;

- Membranların yüzey karakterizasyonunun SEM yerine FESEM ile yapılarak yüzeye zarar vermeden ve istenilen çözünürlükte ölçümlerin gerçekleştirilmesinin ileriki çalışmalarda dikkate alınması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ahn, J., Chung, W.J., Pinnau, I., Guiver, M.D., 2008, Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 314(1), 123-133.
- Akın, I., 2015, Nanopartikül içerikli kompozit membran hazırlama ve uygulama alanları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Konya*.
- Alam, J., Dass, L. A., Ghasemi, M., and Alhoshan M., 2013, Synthesis and Optimization of PES-Fe₃O₄ Mixed Matrix Nanocomposite Membrane: Application Studies in Water Purification, *Polym. Composite*, 34, 1870-1877.
- Alarifi A, Deraz N.M., Shaban S, 2009, Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nano-particles, *J Alloys Compd.*, 486 (1-2), 501-506.
- Aydıner, C., 2006, Hibrit Mikrofiltrasyon Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Nikel Giderimi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi, İstanbul*.
- Azmi, N.A., Ng, Q.H. and Low, S.C., 2015, Ultrafiltration of aquatic humic substances through magnetically responsive polysulfone membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41874.
- Bae, T.H., Tak, T.M., 2005, Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, *Journal of Membrane Science*, 249, 1–8.
- Baker, R., 2012, Membrane Technology and Applications, Third Edition, *John Wiley & Sons, Ltd*.
- Baláz, M., 2018. Ball milling of eggshell waste as a green and sustainable approach: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 256, 256–275.
- Bayar S., 2010, Biyolojik Arıtma Çamur Özelliklerinin Klasik Membran Filtrasyonuna Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli*.
- Bell, E.A., Poynor, T.E., Newhart, K.B, Regnery, J., Coday, B.D., Cath, T.Y., 2017, Produced water treatment using forward osmosis membranes: Evaluation of extended-time performance and fouling, *J. Membr. Sci.*, 525, 77–88.
- Bidsorkhi, H.C., Riazi, H., Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Matsuura, T., Lau, W.J. and Ismail, A.F., 2016, Preparation and characterization of a novel highly hydrophilic and antifouling polysulfone/nanoporous TiO₂ nanocomposite membrane, *Nanotechnology*, 27, 415706.
- Chan, W.F., Marand, E., Martin, S.M., 2016, Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance, *J. Membr. Sci.*, 509, 125–137.

- Chen, D., Chen, D., Jiao, X., Zhao, Y., He, M., 2003, Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles, *Powder Technology*, 133, 247-250.
- Chen, Q., Zhao, L., Yao, L., Chen, Q., Ahmad, W., Li Y., Chen, Z.Q.Q., Zhao, L., Yao, L., Chen, Q., Ahmad, W., Li Y., Qin, Z., 2018, The Application of Membrane Separation Technology in the Dairy Industry, In book: Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing, *Chapter 2: The Application of Membrane Separation Technology in the Dairy Industry*.
- Chung, Y. T., Mahmoudi, E., Mohammad, A. W., Benamor, A., Johnson, D., and Hilal, N., 2017, Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control, *Desalination*, 402, 123-132.
- Coday, B.D., Almaraz, N., Cath, T.Y., 2015, Forward osmosis desalination of oil and gas wastewater: Impacts of membrane selection and operating conditions on process performance, *J. Membr. Sci.*, 488, 40–55.
- Çelik, E., Park, H., Choi, H., Choi, H., 2011, Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment, *Water research*, 45, 274-282.
- Çulfaz, P.Z., 2010, Microstructured hollow fibers and microsieves: Fabrication, characterization and filtration applications, PhD Thesis, *the University of Twente, Netherlands*.
- Damodar, R. A.; You, S. J.; Chou, H. H., 2009, Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂entrapped PVDF membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1321–1328.
- Daraei, P., Madaeni, S.S., Ghaemi, N., Khadivi, M.A., Astinchap, B., Moradian, R., 2013, Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting, *Separation and Purification Technology*, 109, 111-121.
- Daraei, P., S.S. Madaeni, N. Ghaemi, E. Salehi, M.A. Khadivi, R. Moradian, B. Astinchap, 2012, Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water, *J. Membr. Sci.*, 415–416, 250–259.
- Demiral N., 2008, Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı, Yüksek lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli*.
- Deraz N.M, 2008, Production and characterization of pure and doped copper ferrite nanoparticles, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82(2), 212-222.
- Drews, A. J., 2010, Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures, *Journal of Membrane Science*, 363(1–2), 1-28.
- Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M., Ekwurugwu, J., 2007, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *Int. J. Phys. Sci.*, 2, 112–118.

- Ghosh, A., Jeong, B., Huang, X., & Hoek, E., 2008, Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, *Journal of Membrane Science*, 311(1-2), 34-45.
- Giannakopoulou T, Kompotiatis L, Kontogeorgakos A, Kordas G, 2002, Microwave behavior of ferrites prepared via sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 246 (3), 360-365.
- Gilbert, B., Ono, R.K., Ching, K.A., Kim, C.S., 2009, The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 339 (2), 285-295.
- Gohil, J.M.; Ray, P., 2017, A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: Potential for water treatment and desalination, *Sep. Purif. Technol.*, 181, 159–182.
- Gryta, M., 2007, Effect of iron oxides scaling on the MD process performance, *Desalination*, 216, 88–102.
- Hadi, P., Yang, M., Ma, H., Huang, X., Walker, H., Hsiao, B.S., 2019, Biofouling-resistant nano cellulose layer in hierarchical polymeric membranes: Synthesis , characterization and performance, *Journal of Membrane Science*, 579, 162-171.
- Himstedt, H.H., Q. Yang, X. Qian, S.R. Wickramasinghe, M. Ulbricht, 2012, Toward remote-controlled valve functions via magnetically responsive capillary pore membranes, *J. Membr. Sci.* 423–424, 257–266.
- Homayoonfal, M., Mehrnia, M.R., Mojtahedi, Y.M., Ismail, A.F., 2013, Effect of metal and metal oxide nanoparticle impregnation route on structure and liquid filtration performance of polymeric nanocomposite membranes: A comprehensive review, *Desalin. Water Treat.*, 51, 3295–3316.
- Hong, J., He, Y., 2014, Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photo-catalysis self-cleaning, *Desalination*, 332, 67-75.
- Huang, Z.Q., Chen, K., Li, S.N., Yin, X.T., Zhang, Z., Xu, H.T., 2008, Effect of ferrosulfate content on the performances of polysulfone-ferrosulfate oxide ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 315, 164–171.
- Huang, Z.Q., Guo, X.P., Guo, C.L., Zhang, Z., 2006, Magnetization influence on the performance of ferrosulfate oxide: Polyacrylonitrile membranes in ultrafiltration of pig blood solution, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 28, 415–421.
- Ding, J., Liu, Y., Yuan, N., Ding, G., Fan, Y., Yu, C., 2012, The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction, *Diamond Relat. Mater.*, 21, 11–15.
- Jeong, B.H. Hoek, E.M., Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., Hurwitz, G., Ghosh, A.K., Jawor, A., 2007, Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.*, 294, 1–7.

- Kaleli, B., 2006, Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Kang, S., Asatekin, A., Elimelech, M., Mayes, A.M., 2007, Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive, *J. Membr. Sci.*, 296, 42-50.
- Karri, R.R., Jayakumar, N., Sahu, J., 2017a, Modelling of fluidised-bed reactor by differential evolution optimization for phenol removal using coconut shells based activated carbon. *J. Mol. Liq.*, 231, 249–262.
- Karri, R.R., Sahu, J.N., Jayakumar, N.S., 2017b, Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: error analysis of linear and non-linear methods, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 80, 472–487.
- Karri, R.R., Sahu, J.N., Chimmiri, V., 2018. Critical review of abatement of ammonia from wastewater. *J. Mol. Liq.* 261, 21–31.
- Khalid, A., Ibrahim, A., Al-Hamouz, O.C.S., Laoui, T., Benamor, A., Atieh, M.A., 2016, Fabrication of polysulfone nanocomposite membranes with silver-doped carbon nanotubes and their antifouling performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 44688.
- Khayet, M., Suk, D., Narbaitz, R., Santerre, J., Matsuura, T., 2003, Study on surface modification by surface-modifying macromolecules and its applications in membrane-separation processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2902–2916.
- Khorshidi, B., Thundat, T., Fleck, B.A., Sadrzadeh, M., 2016, A novel approach toward fabrication of high performance thin film composite polyamide membranes, *Scientific Reports*, 6, 22069.
- Kim, D.S., J.S. Kang, Y.M. Lee, 2004, The influence of membrane surface properties on fouling in a membrane bioreactor for wastewater treatment, *Sep. Sci. Technol.*, 39(4), 833–854.
- Kim, J., Van der Bruggen B., 2010, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, *Environmental Pollution*, 158(7), 2335-2349.
- Koulivand, H., Shahbazi, A., Vatanpour, V., 2019, Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles, *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 64-75.
- Kumar, R., Isloor, A.M., Ismail, A.F., Rashid S.A., Ahmed, A.A., 2013, Permeation, antifouling and desalination performance of TiO₂ nanotube incorporated PSf/CS blend membranes, *Desalination*, 316, 76-84.
- Lai, C.Y., Groth, A., Gray, S., Duke, M., 2014, Nanocomposites for Improved Physical Durability of Porous PVDF Membranes, *Membranes*, 4, 55-78.

- Lau, W., Ismail, A., Misdan, N., Kassim, M., 2012, A recent progress in thin film composite membrane: A review, *Desalination*, 287, 190-199.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.*, 284, 17–53.
- Leo, C.P., Lee, W.P.C., Ahmad, A.L., Mohammad, A.W., 2012, Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid, *Separation and Purification Technology*, 89, 51–56.
- Li, J.B., Zhu, J.W., Zheng, M.S., 2007, Morphologies and properties of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) matrix ultrafiltration membranes with entrapped TiO₂ nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 3623-3629.
- Li, J.F., Xu, Z.-L., Yang, H., Yu, L.-Y., Liu, M., 2009a, Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 4725-4732.
- Li, J.H., Xu, Y.Y., Zhu, L.P., Wang, J.H., Du, C.H., 2009b, Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance. *J. Membr. Sci.*, 326, 659-666.
- Li, L.H., J.C. Deng, H.R. Deng, Z.L. Liu, L. Xin, 2010, Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes, *Carbohydr. Res.*, 345, 994–998.
- Li, L., Wei M., Wang, Y., 2017, Review Substrate matters: The influences of substrate layers on the performances of thin-film composite reverse osmosis membranes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25 (11), 1676-1684.
- Lingamdinne, L.P., Roh, H., Choi, Y.L., Koduru, J.R., 2015, Influencing factors on sorption of TNT and RDX using rice husk biochar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 178-186.
- Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., Wong, K., 2009, Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration, *J. Membr. Sci.*, 341, 67–75.
- Mi, B., Elimelech, M., 2010, Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents, *Journal of Membrane Science*, 348, 337–345.
- Moradihamedani, P., Ibrahim, N.A., Ramimoghadam, D., Yunus, W.M.Z.W., Yusof, N.A., 2014, Polysulfone/Zinc Oxide Nanoparticle Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 131,16, 39745-39754.
- Mulder, M., 1996) Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition, *Kluwer Academic Publishers, The NetherLands*.
- Munir, A., 2006, Dead end membrane filtration, *Lab feasibility studies in Environmental Engineering*.

- Naito M., Yokoyama, T., Hosokawa, K., Nogi, K., 2018, Nanoparticle Technology Handbook 3rd Edition, *Elsevier B.V., AE Amsterdam*.
- Nath, K. 2008, In Membrane Separation Processes, *Prentice Hall of India Private Limited: New Delhi*, Chapter 5, pp 117.
- Nasrollahi, N., Vatanpour, V., Aber, S., Mahmoodi, N., M., 2018, Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties, *Separation and Purification Technology*, 192, 369-382.
- Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., Hilal, N., 2013, Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review, *Desalination*, 308, 15-33.
- Ng, Q.H., Lim, J.K., Ahmad, A.L., Ooi, B.S., Low, S.C., 2015, Magnetic nanoparticles augmented composite membranes in removal of organic foulant through magnetic actuation, *Journal of Membrane Science*, 493, 134-146.
- Ngang, H.P., Ooi, B.S., Ahmad, A.L., Lai, S.O., 2012, Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties, *Chem. Eng. J.*, 197, 359.
- Oliveira F.C.C., Rossi L.M., Jardim R.F., Rubim J.C., 2009, Magnetic Fluids Based on γ -Fe₂O₃ and CoFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C*, 113(18), 8566-8572.
- Peng, J., Su, Y., Shi, Q., Chen, W., Jiang, Z., 2011, Protein fouling resistant membrane prepared by amphiphilic pegylated polyethersulfone, *Bioresour. Technol.*, 102, 2289-2295.
- Pinnau, I., 2000, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, CA, USA.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H. and Gao, C., 2009, Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 342, 165-172.
- Rana, D., Matsuura, T., 2010, Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, 110, 2448-2471.
- Razmjou, A. Resosudarmo, R.L., Holmes, Li, H., Mansouri, J., Chen, V., 2012, The effect of modified TiO₂ nanoparticles on the polyethersulfone ultrafiltration hollow fiber membranes, *Desalination*, 287, 271-280.
- Razmjou, A., Mansouri, J., Chen, V., 2011, The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 378, 73-84.
- Razmjou, A., Mansouri, J., Chen, V., Lim, M., Amal, R., 2011, Titania nanocomposite polyethersulfone ultrafiltration membranes fabricated using a low temperature hydrothermal coating process, *J. Membr. Sci.*, 380, 98-113.

- RuiJun, W., Yan, C., Ming, X.H., Qing, K.G., Yao, W.Z., Jian, P., 2011, Polysaccharide separation mechanism in polysulfone-Fe₃O₄ magnetic composite membranes, *Chin. Sci. Bull.*, 56(18), 1951–1956.
- Sabbatini, P., Yrazu, F., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., Fidalgo de Cortalezzi M.M., 2010, Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal, *Water Res.*, 44, 5702–5712.
- Sairam, M., Naidu, B.V.K., Nataraj, S.K., Sreedhar, B., Aminabhavi, T.M., 2006, Poly(vinyl alcohol)-iron oxide nanocomposite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran, *J. Membr. Sci.*, 283, 65–73.
- Saleh, T.A., Parthasarathy, P., Irfan, M., 2019, Advanced functional polymer nanocomposites and their use in water ultra-purification, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 24,e00067
- Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., Hou, Z., Fan, K., 2012, Preparation and Characterization of ZnO/Polyethersulfone (PES) Hybrid Membranes, *Desalination*, 293, 21-29.
- Singh, R., 2006, Hybrid Membran System for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations, *Elsevier Science & Technology Books*.
- Song, H., Shao, J., He, Y., Liu, B., Zhong, X., 2012, Natural organic matter removal and flux decline with PEG–TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis, *Journal of Membrane Science*, 405–406, 48-56.
- Sreeprasad, T.S., Maliyekkal, S.M., Lisha, K.P., Pradeep, T., 2011, Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 921–931.
- Su, Y., Cheng, W., Li, Chao, Jiang, Z., 2009, Preparation of antifouling ultrafiltration membranes with poly(ethyleneglucoase)-graftcopolymers, *J. Membr. Sci.*, 329, 246-252.
- Suryanarayana, C., Norton, M. Grant, 1998, X-Ray Diffraction A Practical Approach, *Springer US*.
- Tangahu, B.V., Abdullah, S.R.S., Basri, H., Idris, M.A., 2011, Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants Through Phytoremediation, *International Journal of Chemical Engineering*, 939161, 31.
- Tarboush, B.J.A.; Rana, D.; Matsuura, T.; Arafat, H.; Narbaitz, R., 2008, Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules, *J. Membr. Sci.*, 325, 166–175.
- Taurozzi, J.S., Arul, H., Bosak, V.Z., Burban, A.F., Voice, T.C., Bruening, M.L., Tarabara, V.V., 2008, Effect of filler incorporation route on the properties of

- polysulfone-silver nanocomposite membranes of different porosities, *J. Membr. Sci.*, 325, 58-68.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012, Heavy Metal Toxicity and the Environment, *Experientia Supplementum Springer Basel*, pp.133–164.
- Türken, T., 2013, Gümüş nanopartiküller ile kompozit ince boşluklu fiber (hollow fiber) membran üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Umutlu, M. 2017, Karbon nanotüp ve zno katkılı kompozit membranların faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanması, karakterizasyonu ve filtrasyon performanslarının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Fen Bilimleri Enst.*
- Vankelecom, I.F.J., Holda, A.K., 2015, Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, , 132, 42130.
- Vatanpour V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B., 2011, Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyether sulfone nanocomposite, *Journal of Membrane Science*, 375, 284-294.
- Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., and Astinchap, B., 2012, Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes, *Sep., Purif., Technol.*, 90, 69-82.
- Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Khataee, A.R., Zinadini, S., Monfared, H.A., Salehi, E., 2012, TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance, *Desalination*, 292, 19–29.
- Vural, S., Alphan, A., Köytepe S., Seçkin, T., 2016, Spinel ferrit nano-parçacıklarının hidrotermal sentez tekniği kullanılarak hazırlanması ve manyetik özelliklerinin araştırılması, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*.
- Wang, Q., J. Li, C. Chen, X. Ren, J. Hu, X. Wang, 2011, Removal of cobalt from aqueous solution by magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composites, *Chem. Eng. J.*, 174, 126–133.
- Wu, H., Tang, B., Wu, P., 2014, Development of novel SiO₂–GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance, *Journal of Membrane Science*, 451, 94-102.
- Yin, J., & Deng, B., 20, Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 479, 256-275.
- Yu, H.Y., Hu, M.X., Xu, Z.K., Wang, J.L., Wang, S.Y., 2005, Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in

- MBR: NH₃ plasma treatment, *Separation and Purification Technology*, 45, 8-15.
- Yu, S., X. Zuo, R. Bao, X. Xu, J. Wang, J. Xu, 2009, Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the characteristics of a new organic–inorganic hybrid membrane, *Polymer*, 50, 553–559.
- Yune, P.S., Kilduff, J.E., Belfort, G., 2011, Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers, *J. Membr. Sci.*, 377, 159-166.
- Zhang, P., Lo, I., O'Connor, D., Pehkonen S., Cheng, H., Hou, D., 2017, High efficiency removal of methylene blue using SDS surface-modified ZnFe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 508, 39–48.
- Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L.A.L., Zhong, Y., Loh, K.P., 2009, Hydrothermal dehydration for the green reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, *Chem. Mater.*, 21, 2950–2956.
- Zinadini, S., Rostami, S., Vatanpour, V., Jalilian, E., 2017, Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, 529, 133-141.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour V., Zangeneh, H., 2014, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, *J. Membr. Sci.*, 453, 292-301.
- Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., D. Li, A. Zhang, 2009, Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal, *Water Res.*, 43, 715–723.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Abdullah Oğuz CAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : 01.04.1989
Telefon : 05544118530
Faks : -
e-mail : oguzzcan42@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Karatay Lisesi (YDA), Karatay, Konya	2007
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2014
Yüksek Lisans	: -	
Doktora	: -	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2019-Halen	MEB	Fen Bilimleri Öğretmeni